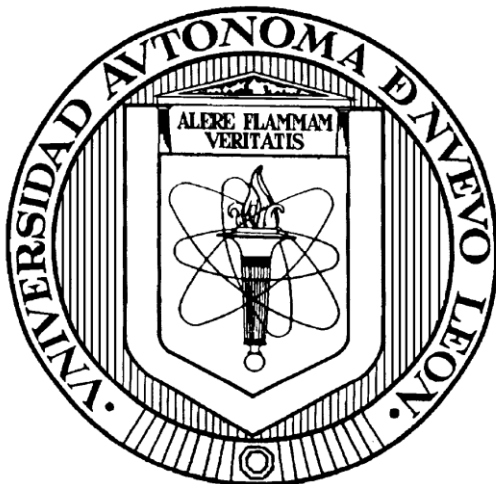


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN MEDIO ACUOSO
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA, EMPLEANDO
UN SENSOR MOLECULAR BASADO EN OLIGÓMEROS DE PET**

POR

CARLOS HUMBERTO FLORES TAMEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

OCTUBRE, 2019

DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN MEDIO ACUOSO
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA, EMPLEANDO UN
SENSOR MOLECULAR BASADO EN OLIGÓMEROS DE PET

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por el alumno Carlos Humberto Flores Tamez, con matrícula 1450401, como opción al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Dra. María Concepción García López

Director de tesis

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Dra. María Aracely Hernández Ramírez

Sub-Director de Estudios de Postgrado

RESUMEN

Carlos Humberto Flores Tamez
2019

Fecha de Graduación: Octubre,

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA, EMPLEANDO UN SENSOR MOLECULAR BASADO EN OLIGÓMEROS DE PET

Número de páginas: 107

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental.

Propósito y Método del Estudio: Debido a la importante problemática ambiental en la que se encuentra la sociedad hoy en día con la acumulación de PET y la acidificación de cuerpos de agua debido al CO₂, en el presente trabajo se cuantificó CO₂ en medio acuoso mediante espectroscopia de fluorescencia, empleando un sensor molecular basado en oligómeros de PET. Para la realización de este trabajo se sintetizaron dos moléculas orgánicas fluorescentes (**InVN** e **InVA**) y se probó su potencial aplicación como sensores moleculares de CO₂ en disolución acuosa.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró modificar químicamente PET para obtener dos nuevos sensores moleculares fluorescentes. Se evaluaron sus propiedades fotofísicas y se obtuvo un mejor rendimiento cuántico para **InVA** ($\Phi = 6.24\%$) en comparación con el otro sensor sintetizado. Por último, el sensor **InVA** mostró mejores propiedades en comparación con **INVN** para cuantificar a CO₂ al mostrar un LOD y LOQ de 0.021 M y 0.071 M respectivamente.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por el apoyo financiero en la beca otorgada.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ciencias Químicas por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de todo el postgrado.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por brindarme todas las facilidades en sus instalaciones y por todo el apoyo intelectual durante mi estancia académica.

Particularmente quisiera expresar mi mayor agradecimiento a mi asesora de tesis el Dra. María Concepción García López por sus aportaciones y sobre todo paciencia y por sus acertadas observaciones para llevar a cabo este trabajo.

A mis maestros, por su infinita motivación y el gran apoyo que me brindaron para superarme, creer en mí y salir adelante.

A mis compañeros del Laboratorio de Química Industrial por todo su apoyo moral e intelectual.

Y en especial a mi familia por siempre apoyarme, por haber estado ahí conmigo cuando más lo necesitaba y por haberme dado la oportunidad de llegar hasta aquí. Después de todo este logro, mío también es de cada uno de ustedes.

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi familia, que gracias a su apoyo pude concluir mis estudios de postgrado, a mis tres hermanos que siempre estuvieron ahí para cuando lo necesitaba, pero en especial quiero dedicárselo a mis padres por su apoyo en todo momento, confianza en mis decisiones y por darme el tiempo para realizarme profesionalmente.

A mi novia Gabriela por todo su amor, cariño y comprensión durante esta etapa tan importante.

A mis compañeros y amigos durante todo este tiempo como estudiante: Luis, Elisa, Samantha, Eduardo, Miguel y Héctor por toda su ayuda y por su buena amistad.

A mi padre, que me enseñó a luchar aspirando a lo más alto tanto en la vida profesional como en la personal.

A mi madre, por hacerme mejor persona a través de sus consejos y su amor, su incesante motivación que me motivó a seguir adelante frente a las adversidades presentes.

Tabla de contenido

Capítulo	Página
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	6
1.2 Análisis crítico	14
2 MARCO TEÓRICO	17
2.1 Polietilentereftalato	17
2.1.1 Glicólisis de PET	18
2.2 Gases de efecto invernadero	19
2.3.1 Acidificación de cuerpos de agua	21
2.4 Sensores moleculares fluorescentes	22
2.5 Polimerización de injerto vía radicales libres	23
2.6 Técnicas de caracterización	24
2.6.1 Espectroscopia de infrarrojo	24
2.6.2 Análisis termogravimétrico	25
2.6.3 Calorimetría diferencial de barrido	26
2.6.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible	27

2.6.5	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	28
2.6.6	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C	29
2.6.7	Cromatografía de Permeación por Gel	29
2.6.8	Espectroscopia de Fluorescencia.....	30
3	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	33
3.1	Hipótesis	33
3.2	Objetivo general.....	33
3.3	Objetivos específicos	33
4	MATERIALES Y MÉTODOS	35
4.1	Reactivos	35
4.2	Material y equipo.....	35
4.3	Obtención de Oligómeros de PET	37
4.4	Síntesis de fluoróforos orgánicos.....	38
4.4.1	Síntesis 1-(((4-Vinilfenil)imino)metil)naftalen-2-ol) (VN)	38
4.4.2	Síntesis del (Antracen-9-il)- <i>N</i> -(4-vinilfenil)metanimina (VA)	39
4.5	Funcionalización química de oligómeros de PET	40
4.5.1	PET Funcionalizado (InVN) con el fluoróforo orgánico VN.....	40
4.5.2	PET Funcionalizado (InVA) con el fluoróforo orgánico VA.....	42
4.6	Evaluación de los materiales fluorescentes (InVN e InVA) como sensores moleculares para la cuantificación de CO_2	43

4.6.1	Cuantificación de CO ₂ disuelto en medio acuoso.....	43
4.6.2	Evaluación de la fotoestabilidad y estabilidad en solución acuosa	44
4.6.3	Estudio de emisión inducida por agregación	44
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
5.1	Glicólisis de PET grado botella	45
5.1.1	Caracterización de oligómeros de PET	47
5.2	Síntesis de fluoróforos	52
5.2.1	Caracterización de fluoróforos.....	53
5.3	Funcionalización química de oligómeros de PET	58
5.3.1	Caracterización de oligómeros de PET fluorescentes	60
5.4	Cuantificación de CO ₂ en medio acuoso	71
5.4.1	Fotoestabilidad y estabilidad hidrolítica	71
5.4.2	Estudio de emisión inducida por agregación	73
5.4.3	Pruebas de sensado molecular de CO ₂	76
6	CONCLUSIONES	82

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Análisis de oligómeros de PET por GPC.	50
2. Resultados de TGA y GPC para los oligómeros PET , InVN e InVA	64
3. Propiedades fotofísicas de los compuestos VN , VA , InVN e InVA	69
4. Estudio de estadístico t de los compuestos InVN e InVA	81

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Diagrama de energía de Jablonski para sistemas fotoluminiscentes.....	4
2. Estructura sensores moleculares fluorescentes sintetizados (InVA e InVN). .	6
3. Sensor molecular fluorescente PBI-PDMAEMA empleado para el análisis de CO ₂ en bebidas gaseosas.	9
4. Sensor molecular fluorescente DyW10/ PEO114-b-PDMAEMA para la detección de CO ₂	10
5. Sensor molecular fluorescente PBI-HPEI empleado en el análisis de CO ₂ en disolución acuosa de bebidas carbonatadas.	10
6. Sensor molecular fluorescente Nap Chol2 para la determinación de CO ₂	11
7. Sensor molecular fluorescente derivado de antraceno para la determinación del anion sulfito (SO ₃ ²⁻).	12
8. Sensor molecular fluorescente N'1,N'3-bis((E)-(2-hidroxinaftalen-1-il)metilen)isofthalohidracida sensor molecular para iones CN ⁻	13
9. Sensor molecular fluorescente PET-Flu para determinar fosfatasa alcalina.	14
10. Estructura de polietilentereftalato (PET).	17
11. Molécula empleada como sensor molecular fluorescente para la detección de Al ³⁺	23
12. Región del infrarrojo en el espectro electromagnético.	25
13. Región del Ultravioleta-Visible en el espectro electromagnético.....	27
14. Estructura de oligómeros de PET.	37

15. Fluoróforo VN	38
16. Fluoróforo VA	39
17. Estructura química de InVN	40
18. Sistema utilizado para la funcionalización química de los oligómeros de PET	42
19. Estructura química de InVA	42
20. Espectro de infrarrojo de PET (superior) y oligómeros de PET (inferior). ...	48
21. Espectro de RMN ^1H de oligómeros de PET en CDCl_3 como disolvente a 400 MHz	49
22. Análisis de DSC para (a) PET grado botella y (b) oligómeros de PET.	51
23. Espectro de RMN ^1H del compuesto VN en CDCl_3 a 400 MHz	54
24. Análisis de RMN ^1H del compuesto VA en CDCl_3 a 400 MHz.	55
25. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto VN en CDCl_3 a 100 MHz.	56
26. Análisis de RMN ^{13}C del compuesto VA en CDCl_3 a 100 MHz.	57
27. Análisis comparativo de infrarrojo para los compuestos 4-vinilanilina, VN y VA	58
28. Análisis de RMN ^1H del compuesto InVN en CDCl_3 a 400 MHz.	62
29. Análisis de RMN ^1H del compuesto InVA en CDCl_3 a 400 MHz.	63
30. Espectros de UV-Vis de los compuestos VN, VA, InVN e InVA.	66
31. Espectros de UV-Vis de los compuestos VN, VA, InVN e InVA.	67
32. Espectros de emisión de InVN a diferente concentración en THF	70
33. Espectros de emisión de InVA a diferente concentración en THF	71
34. Fotoestabilidad de InVA e InVN en THF/H_2O 90% (v/v)	72
35. Estabilidad hidrolítica en H_2O/ THF 90 % (v/v) para InVN (A) e InVA (B) ... 73	

36. (A) Espectros de emisión de fluorescencia de InVN a diferentes proporciones de H ₂ O, (B) Gráfica de I/I_0 vs proporción de H ₂ O en donde I_0 e I son la intensidad de emisión en THF e intensidad de emisión a diferente proporción de H ₂ O, respectivamente.	75
37. (A) Espectros de emisión de fluorescencia de InVA a diferente proporción de H ₂ O, (B) Gráfica de I/I_0 vs proporción de H ₂ O, donde I_0 e I son la intensidad de emisión en THF e intensidad de emisión a diferente proporción de H ₂ O... ..	75
38. Espectros de emisión de fluorescencia del compuesto InVN después de la adición de diferente cantidad de CO ₂	77
39. Espectros de emisión de fluorescencia del compuesto InVA después de la adición de diferente cantidad de CO ₂	78
40. Modelo de regresión lineal para el sensado de CO ₂ empleando InVA e InVN	79

NOMENCLATURA

AES-DBD	Espectrómetro de Emisión Atómica con Descarga de Barrera Dieléctrica
Al^{3+}	Ion aluminio
BHET	Bis(2-hidroxietil) tereftalato
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
CDCl_3	Cloroformo deuterado
CG	Cromatografía de Gases
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de carbono
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FT-IR	Infrarrojo de Transformadas de Fourier
GPC	Cromatografía de Permeación por Gel
H_2CO_3	Ácido carbónico
HClO^-	Ion hipoclorito
HPEI	Polietilenimina hiperramificado
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
J	Constante de acoplamiento
K_{nrad}	Decaimiento no radiante
K_{rad}	Decaimiento radiante
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación

Na ⁺	Ion sodio
NO ₂	Óxido nitroso
PBI	Ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico
PDMAEMA	Poli <i>N,N</i> -dimetilaminoetil metacrilato
PEO	Óxido de Polietileno
PET	Polietilentereftalato
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SO ₃ ²⁻	Anion sulfito
T _c	Temperatura de cristalización
T _g	Temperatura de transición vitrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de fusión
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
δ	Desplazamiento químico
Δn	Desplazamiento stock
λ	Longitud de onda
τ	Tiempo de vida
Φ	Rendimiento cuántico
Ω	Aragonita disuelta

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

El polietilentereftalato (PET) es uno de los polímeros más utilizados en el mundo para la fabricación de botellas en la industria alimenticia, su consumo global asciende a 13 millones de toneladas al año, siendo esto un 8% en peso de los residuos sólidos globales producidos y un 12% en volumen [1]. El PET es ampliamente utilizado debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas, sin embargo, su consumo indiscriminado ha ocasionado problemas con su acumulamiento y problemas con su disposición final ya que su tiempo de degradación estimado es aproximadamente 500 años [2]. Para resolver la problemática de su acumulamiento se ha optado por llevar a cabo su reciclaje mecánico y químico, el primero de ellos se basa en un reprocesado después de pasarlo por procesos de corte, fundición y reformado; el segundo método de reciclaje se basa en la despolimerización del material polimérico hasta la obtención de oligómeros o incluso hasta monómeros [3]. Aprovechando las propiedades características del PET se puede reciclar químicamente para la obtención de precursores y su utilización para la síntesis de nuevos materiales, ejemplo de ello es el trabajo de investigación reportado por Li *et al.* quienes emplearon un sensor molecular basado en fibras electrohiladas de PET injertado

con un análogo de cumarina para el monitoreo de los niveles de fosfatasa alcalina con fines de diagnóstico médico [4].

Por otra parte, otra de las grandes problemáticas a la cual nos enfrentamos hoy en día es el calentamiento global, este fenómeno ha dado como resultado los cambios climáticos y meteorológicos que se viven en la actualidad, debido en gran parte a los gases de efecto invernadero [5]. Es por esto que en los últimos años se ha incrementado enormemente la importancia del estudio de gases como dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (NO_2), metano (CH_4), etc., de los cuales el CO_2 es considerado como uno de los mayores contribuyentes al cambio climático [6,7]. El dióxido de carbono es generado en grandes cantidades por diversas fuentes móviles y fuentes fijas, como por ejemplo automóviles e industrias, prueba de ello lo demuestra lo reportado por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) en el año 2012, en su estudio aseguran la generación de más de 24 mil millones de toneladas de CO_2 por combustión de combustibles fósiles a nivel global, siendo México uno de los mayores contribuyentes con una producción de 435 millones de toneladas anuales [8]. Debido a la gran cantidad de este gas de efecto invernadero que es emitida a la atmósfera, hoy en día contamos con otro problema ambiental, ya que se sabe que aproximadamente una tercera parte del CO_2 atmosférico se incorpora en los cuerpos de agua [9]. Por lo tanto, analizar CO_2 en medio acuoso es de gran importancia para estudios de calidad del ambiente y la biología, ya que al disolverse las moléculas de CO_2 , entran en

contacto con las moléculas de agua ocurriendo de manera simplificada la siguiente reacción química:



Como producto de reacción se genera ácido carbónico, el cual hace disminuir el pH del cuerpo de agua conforme mayor cantidad se vaya generando y así causando problemas graves en los ecosistemas acuáticos, disolviendo la calcita, aragonita y otros carbonatos con los que se forman los arrecifes, los esqueletos y conchas de muchas especies [10,11]. En vista de esta problemática, es de suma importancia cuantificar el nivel de acidez en cuerpos de agua, ya que este es un factor muy importante que considerar para la supervivencia de la flora y la fauna.

Entre las técnicas analíticas más utilizadas para la identificación y la cuantificación de CO_2 se encuentran la cromatografía de gases (CG) así como los métodos potenciométricos [12-14]. Sin embargo, la técnica analítica CG cuenta con la desventaja de tener un tiempo de respuesta elevado, en cuanto a los métodos potenciométricos, la dificultad en el manejo de la muestra es su principal desventaja. En vista de este panorama, es imperativa la búsqueda de técnicas analíticas alternativas que permitan hacer frente a estos retos. Una alternativa a estas técnicas es la espectroscopia de fluorescencia molecular basada en el uso de sensores moleculares, los cuales interactúan con moléculas de CO_2 y presentan un cambio en la intensidad de emisión [15]. Esta técnica en los últimos años ha recibido gran interés debido a su alta sensibilidad y

selectividad, rápida respuesta, además de que es un método no destructivo. Para que un sensor molecular tenga la capacidad de presentar el fenómeno de la fluorescencia se requiere de un fluoróforo capaz de emitir en la región del UV o en la región del Visible, el compuesto debe de contener grupos funcionales que presenten deslocalización de electrones, esto significa que la molécula al ser irradiada, podrá absorber energía y excitar a sus electrones llevándolos a un estado energético mayor como se muestra en la **Figura 2**, para después emitir esa radiación por un momento de relajación de los electrones. Cuando el fluoróforo se encuentra en contacto con la molécula de CO₂, interacciona con los grupos funcionales del fluoróforo modificando la deslocalización y por lo tanto la emisión de la radiación [16-28].

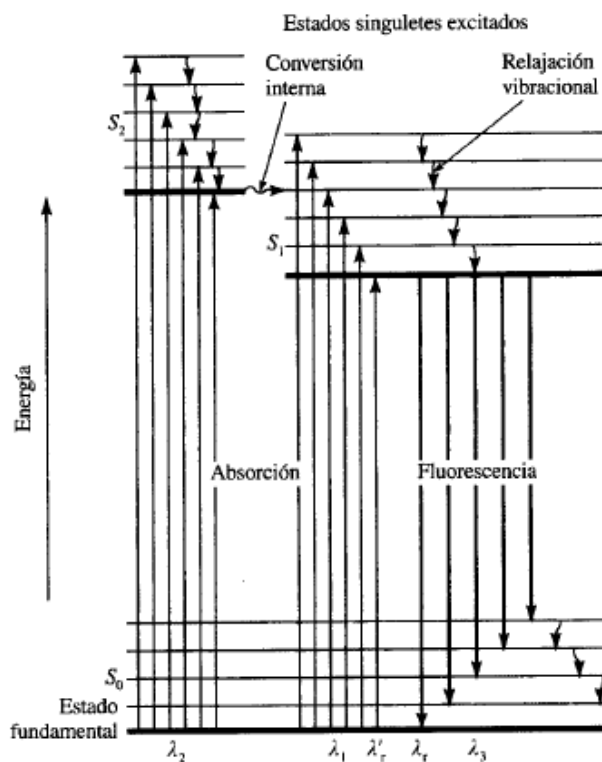


Figura 1. Diagrama de energía de Jablonski para sistemas fotoluminiscentes.

En la literatura se encuentra reportado que compuestos con grupos funcionales derivados de aminas, amidas e iminas tienen la habilidad de sensar CO_2 debido a su capacidad de reacción a la protonación-desprotonación y por la formación de enlaces covalentes [29,30]. Entre los sensores moleculares reportados se encuentran los compuestos poliméricos y moléculas orgánicas de alta masa molecular tales como: poli(*N,N*-dimetilaminoetilmetacrilato) y 6-[3-etiltiurea-1-amino]-2-butilbenzo[isoquinolina-1,3-dieno] [21,33]. Si se compara la obtención de un sensor molecular empleando oligómeros de PET como materia prima, obtenidos mediante un proceso de reciclaje químico se obtiene la ventaja de disminuir los costos de producción. Además; se espera que al aprovechar al PET como materia prima para la obtención de un producto capaz de detectar y cuantificar un gas de efecto invernadero como el CO_2 , se abran nuevas alternativas de resolución a dos problemáticas ambientales, la acumulación excesiva de PET y la cuantificación de CO_2 .

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se realizó la determinación de CO_2 en medio acuoso mediante la espectroscopia de fluorescencia molecular utilizando sensores moleculares fluorescentes basados en oligómeros de PET. Los sensores denominados como **InVA** e **InVN (Figura 3)** se obtuvieron a partir de la reacción de injerto entre PET degradado con dos monómeros derivados de iminas (2-hidroxi-1-naftaldehído y 9-antracencarboxaldehído).

1.1 Antecedentes

Desde el año 1999, surge la necesidad de determinar CO_2 en análisis clínicos, de una manera más rápida y económica, es así como Suzuki, H., *et al.* [12], en ese año, realizó el análisis de CO_2 en muestras de sangre, en donde elaboraron un electrodo micro-mecanizado tipo Severinghaus para dióxido de carbono utilizando una película de óxido de iridio como electrodo de trabajo y una película de Ag/AgCl como electrodo de referencia. En este trabajo midieron el tiempo de respuesta y la selectividad relativa contra algunos ácidos inorgánicos, obteniendo tiempo de respuesta y selectividad respectivamente para CO_2 de 5 min y 1.00, para ácido acetoacético 145 min y 0.93, para ácido oxalacético 75 min y 0.37 y para ácido sulfhídrico, 1 min y 0.64. Estos resultados

les permitieron concluir que efectivamente el electrodo tipo Severinghaus podía cuantificar CO_2 disuelto en agua, ya que los tiempos de respuesta para el ácido acetoacético y ácido oxalacético resultaron muy grandes con respecto al CO_2 y con muy baja selectividad para ácido sulfhídrico.

En el año 2012 Vorotyntsev, *et al.* [13], utilizaron un equipo de cromatografía de gases equipado con dos válvulas dosificadoras, tres columnas intercambiables, un detector de descarga de helio AL-11 y un detector de conductividad térmica para la separación y medición de una mezcla de metilsilano con óxidos de carbono, otros metilsilanos, organoclorosilanos, argón, oxígeno, metano y monosilano, observando que el CO_2 fue claramente separado mostrando una banda individual, mientras que la mezcla de H_2 , N_2 , O_2 y CO fue difícilmente separable, por otro lado, el metilsilano fue el último componente en ser separado de la mezcla. Como resultado se obtuvieron las concentraciones de los diferentes gases separados en donde se resalta que la concentración del CO_2 fue de 1.4 mg/L con un tiempo de retención de 202 s.

Por otra parte, abordando la problemática sobre la acumulación de compuestos derivados de carbón, Han, V. *et al.* [14], en el año 2014, proponen el uso de un equipo de CG acoplado a un espectrómetro de emisión atómica con descarga de barrera dieléctrica (AES-DBD), utilizando como detector un dispositivo de carga acoplada (CCD), en el cual se inyectó una mezcla de gases de CH_4 , CO y CO_2 , entre otros compuestos de carbono para realizar su cuantificación, observando en el espectro de emisión que las bandas de cada uno de los componentes analizados se podían detectar sin dificultades,

determinando así la concentración de CO₂ con límite de detección de hasta 1.3X10⁻³ M, concluyendo que al utilizar AES-DBD en un equipo de CG, se puede detectar y obtener señales de emisión de CO₂.

Por su parte, la espectroscopia de fluorescencia es la técnica más utilizada en los últimos años para el análisis de CO₂, sin embargo, la molécula de CO₂ no puede ser analizada directamente por esta técnica debido a que por sí sola no presenta fluorescencia, es por esto que se han realizado diversos estudios en el uso de fluoróforos para realizar su cuantificación, debido al cambio en la emisión de fluorescencia que se produce al interaccionar con CO₂. En la literatura se pueden encontrar reportes del uso de fluoróforos para la detección de CO₂, en el año 2013, Xu *et al.* [30], mediante espectrometría de fluorescencia realizaron el análisis de CO₂ en las bebidas de Coca-Cola, Coca Zero, Coca Light, Fanta de uva y Fanta de naranja, el resultado de CO₂ obtenido fue de 27, 30, 26, 19 y 17 % v/v respectivamente. Para las determinaciones utilizaron PBI-PDMAEMA como sensor molecular fluorescente (**Figura 4**), el cual es un material sintetizado a partir del fluoróforo diimida de ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PBI) y el polímero *N,N*-dimetilaminoetil metacrilato (PDMAEMA), mediante polimerización vía radicales libres del monómero DMAEMA utilizando PBI-Br como iniciador, esta reacción se llevó a cabo durante 18 h para posteriormente ser purificado por cromatografía en columna, una vez obtenido el compuesto se determinaron sus propiedades fotofísicas presentando un rendimiento cuántico de 0.21 en tetrahidrofurano (THF) y un aumento en la intensidad de emisión al exponer el fluoróforo al CO₂.

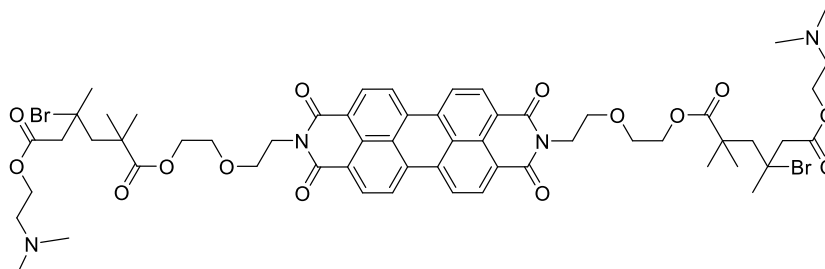


Figura 3. Sensor molecular fluorescente PBI-PDMAEMA empleado para el análisis de CO₂ en bebidas gaseosas.

En el mismo contexto Wei H., *et al.* [31], en el año 2015, realizaron la cuantificación de muestras sintéticas de CO₂ en medio acuoso utilizando el copolímero polietilen óxido-*b*-*N,N*-dimetilaminoetil metacrilato (PEO₁₁₄-*b*-PDMAEMA) y DyW₁₀ (**Figura 5**). Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia para determinar los espectros de emisión utilizando diferentes concentraciones de CO₂ el cual fue burbujeado a la disolución de concentración conocida de copolímero. Además, bajo las mismas condiciones experimentales se corroboró que el copolímero muestra una selectividad adecuada hacia CO₂ en presencia de CO, SO₂ y HCl en medio acuoso, en las cuales encontraron límites de detección de 1.5 mg/L en un rango de 0 a 26 %v/v.

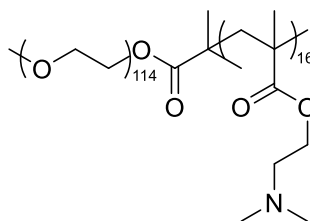


Figura 4. Sensor molecular fluorescente DyW10/ PEO114-b-PDMAEMA para la detección de CO_2 .

Dos años más tarde, Lu W., *et al.* [32], cuantificaron de CO_2 en bebidas carbonatadas comerciales, utilizaron un sensor molecular fluorescente, sintetizado a partir de perileno funcionalizado con diimida y polietilenimina hiperramificado (PBI-HPEI) (**Figura 6**) bajo condiciones inertes durante 8 h. Se realizaron las pruebas de sensado de CO_2 en medio acuoso, el cual fue burbujeado a diferentes disoluciones del sensor y posteriormente fueron determinadas las propiedades fotofísicas. Para probar la efectividad del polímero como sensor, se hicieron pruebas con muestras reales, se analizaron tres bebidas comerciales: Drinking Water, Fanta Peach y Sprite, dando como resultado 17, 68 y 38 % v/v de CO_2 , respectivamente.

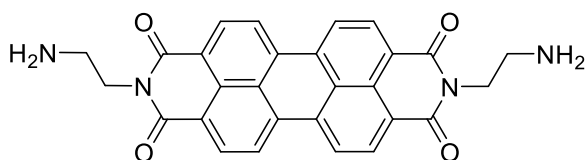


Figura 5. Sensor molecular fluorescente PBI-HPEI empleado en el análisis de CO_2 en disolución acuosa de bebidas carbonatadas.

Por su parte Liu Y., *et al.* [33], en el año 2017, sintetizaron dos derivados de naftalimidias con sustituyentes amino (Nap Chol2) para su uso en la determinación de CO₂ (**Figura 7**). Los autores encontraron que al exponer diferentes volúmenes del gas de efecto invernadero con el sensor molecular se observó un marcado incremento de la intensidad de emisión. La síntesis de los materiales se llevó a cabo mediante una reacción entre el anhídrido 4-bromo-1,4-naftalico y *n*-butilamina durante 24 h, posteriormente, el compuesto se purificó por cromatografía en columna y se hizo reaccionar con monohidrato de hidracina con calentamiento durante 1 h, el compuesto obtenido se hizo reaccionar con acetonitrilo e isotiocianato durante 12 h para finalmente obtener uno de los sensores. Para el segundo sensor el producto de la reacción de la hidracina se hizo reaccionar con cloroformiato de colesterol y dioxano durante 12 h.

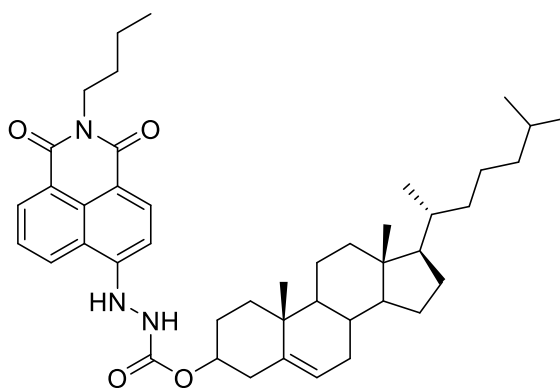


Figura 6. Sensor molecular fluorescente Nap Chol2 para la determinación de CO₂.

Además de los fluoróforos obtenidos a partir de polímeros modificados, se han estudiado extensamente el uso de compuestos derivados de naftaleno y

antraceno como sensores fluorescentes debido a que principalmente estos compuestos absorben la radiación electromagnética en el visible y emiten en el azul hasta el verde. En este contexto, en el año 2012 Yu *et al.* [34] reportan un compuesto derivado de antraceno (**Figura 8**) para la determinación del anión sulfito (SO_3^{2-}). El sensor molecular se obtuvo a partir de una síntesis de dos etapas, primeramente se hizo reaccionar el 9-(clorometil)-antraceno con etilendiamina y posteriormente el producto obtenido se hizo reaccionar con ácido 4-formilbenzoico. Las propiedades ópticas reportadas mostraron un sensor con poca fluorescencia, sin embargo, al realizar la detección del SO_3^{2-} presentó un cambio en sus propiedades ópticas de tal manera que al aumentar la concentración del anión se observó un aumento en la fluorescencia. Se realizaron pruebas de selectividad frente a otros aniones como I^- , Cl^- , F^- y Br^- resultando ser altamente selectivo a SO_3^{2-} , además se reportó un límite de detección de 10 nM, en un medio de DMSO- H_2O (2:8 v/v).

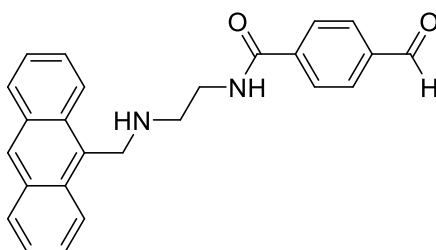


Figura 7. Sensor molecular fluorescente derivado de antraceno para la determinación del anión sulfito (SO_3^{2-}).

Por otro lado, Wei *et al.* en el 2016 [35] sintetizaron el compuesto N'1,N'3-bis((E)-(2-hidroxinaftalen-1-il)metilen)isofthalohidracida (**Figura 9**) y se probó

como sensor molecular para iones CN^- en muestras enriquecidas. Las muestras se tuvieron que analizar en una mezcla de DMSO- H_2O (6:4 v/v) debido a la solubilidad del compuesto, sin embargo, mostró un límite de detección de 0.19 μM . Al realizar los sensores de CN^- se observó un cambio en las propiedades ópticas al pasar de incoloro a color amarillo a simple vista. Adicionalmente se probó la selectividad frente a otros iones como F^- , Cl^- , Br^- , AcO^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , ClO_4^- , N_3^- y SCN^- resultando una buena selectividad al analito de interés.

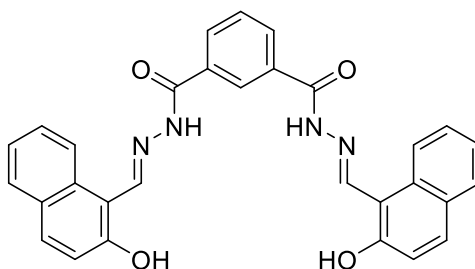


Figura 8. Sensor molecular fluorescente N',N'-bis((E)-(2-hidroxinaftalen-1-il)metilen)isofthalohidracida sensor molecular para iones CN^- .

Un año más tarde, Zhao *et al.* en el 2017 [4], utilizaron la técnica de espectroscopia de fluorescencia para determinar fosfatasa alcalina modificando químicamente PET mediante reacciones de aminólisis y de injerto (**Figura 10**). Observando, mediante los espectros de emisión, que al agregar mayor cantidad de fosfatasa alcalina a disoluciones del copolímero de PET, presenta una tendencia lineal al aumentar la emisión conforme aumentaba la concentración de fosfatasa alcalina, obteniendo límites de detección de $1.5 \text{ mU} \cdot \text{mL}^{-1}$, además las muestras fueron sometidas a una lámpara de radiación UV observándose que la

emisión pasaba del azul, en ausencia de la enzima, hasta el verde, en presencia de la enzima.

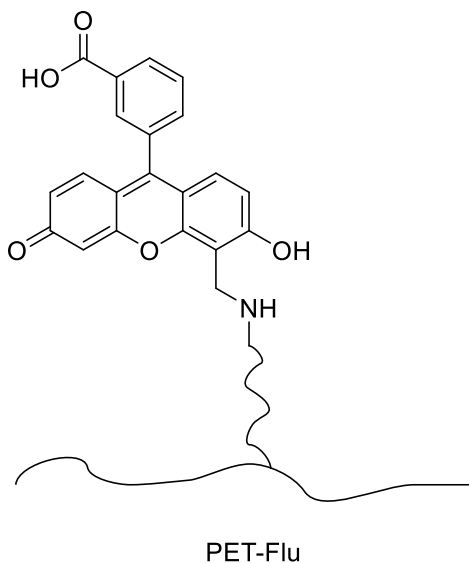


Figura 9. Sensor molecular fluorescente PET-Flu para determinar fosfatasa alcalina.

1.2 Análisis crítico

Por los antecedentes anteriormente mencionados, se observa que los métodos potenciométricos y los de CG son las técnicas instrumentales más utilizadas para determinar CO_2 [12-14]. En los reportes se menciona que la necesidad de implementar estas técnicas tiene como objetivo utilizar equipos que no sean costosos y que tengan alta sensibilidad y selectividad, sin embargo, se ha observado que la mayor desventaja de los equipos mencionados es la dificultad del manejo de la muestra, debido al pretratamiento del analito y la operación del equipo ya que son muy voluminosos, complicados de usar y poco prácticos. Es por ello que es necesaria la búsqueda de alternativas más viables, rápidas y sensibles que permitan identificar y cuantificar la presencia de los

gases de efecto invernadero. Entre estos métodos analíticos sobresale la espectroscopia de fluorescencia, debido a que si se compara con las técnicas mencionadas anteriormente, se resalta la sencillez y menor costo de operación, bajo tiempo de respuesta y la alta selectividad. El éxito de esta técnica requiere el uso de materiales con propiedades fluorescentes, razón por la cual en los últimos años se ha reportado el uso de fluoróforos para la detección y cuantificación de CO₂ en medio acuoso.

Además, en base a la bibliografía consultada se observa que algunos autores utilizan análogos de aminas, amidas como el DMAEMA [30,32] y compuestos funcionalizados con grupos imina [31,33] que permiten modular las propiedades físicas, químicas, térmicas, ópticas y morfológicas, con el propósito de obtener un sensor molecular capaz de cuantificar CO₂ en medio acuoso. Por otro lado, se sabe por diversas investigaciones que existe una interacción entre el grupo imina y CO₂, la cual se puede observar por espectrometría de fluorescencia debido al aumento o disminución en la intensidad de la fluorescencia. Sin embargo, los sensores mencionados anteriormente tienen diversas desventajas, como son los costos de materia prima, el tiempo de reacción y la purificación. Comparando estas desventajas con la elaboración de un sensor a partir de PET, el cual tiene un gran número de anillos aromáticos que pueden favorecer la deslocalización de electrones, se pueden reducir los tiempos de reacción y purificación, además de reducir los costos de producción debido a que se podría aprovechar este polímero al reciclarlo como materia prima. Además, se han obtenido buenos resultados con la aplicación de compuestos derivados de

naftaleno y antraceno como sensores moleculares debido a sus propiedades ópticas, sin embargo, no se han estudiado su capacidad para sensor CO_2 [34, 35], lo que abre un área de oportunidad para la investigación de sensores moleculares fluorescentes.

Como se observa en el trabajo de investigación de Zhao *et al.*, en el 2017 [4], se puede mejorar las propiedades ópticas de fluoróforos al llevar a cabo el injerto vía radicales libres en la cadena polimérica de PET, de tal modo que, si se utiliza un fluoróforo análogo de antraceno o naftaleno con grupos funcionales imina, es posible obtener un compuesto fluorescente capaz de sensor CO_2 en medio acuoso.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Polietilentereftalato

El polietilentereftalato (PET) es un tipo de plástico que se utiliza principalmente en la fabricación de botellas en la industria alimenticia y para la fabricación de ropa en la industria textil. Químicamente el PET (**Figura 11**) es un poliéster que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Su estructura química es la siguiente:

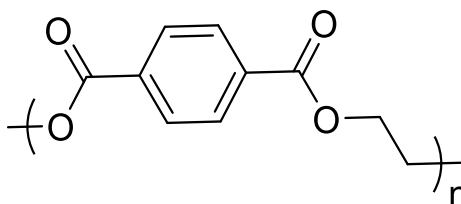


Figura 10. Estructura de polietilentereftalato (PET).

El PET es un polímero termoplástico lineal y entre sus propiedades se encuentra que tiene alta transparencia, alta resistencia al desgaste y corrosión, buena resistencia química y térmica y además puede ser reciclado. Gracias a estas propiedades este polímero es utilizado ampliamente para la fabricación de botellas, fibras textiles, entre otros usos [36]. Sin embargo, también debido a sus

propiedades y el exceso de su producción, en los últimos años nos hemos encontrado con una gran problemática ambiental debido a su acumulación, ya que su alta estabilidad no le permite degradarse en un tiempo considerable [37] por lo que recientemente se han estudiado una amplia variedad de maneras de poder llevar a cabo su reciclaje.

Existen cuatro tipos de reciclaje [38]:

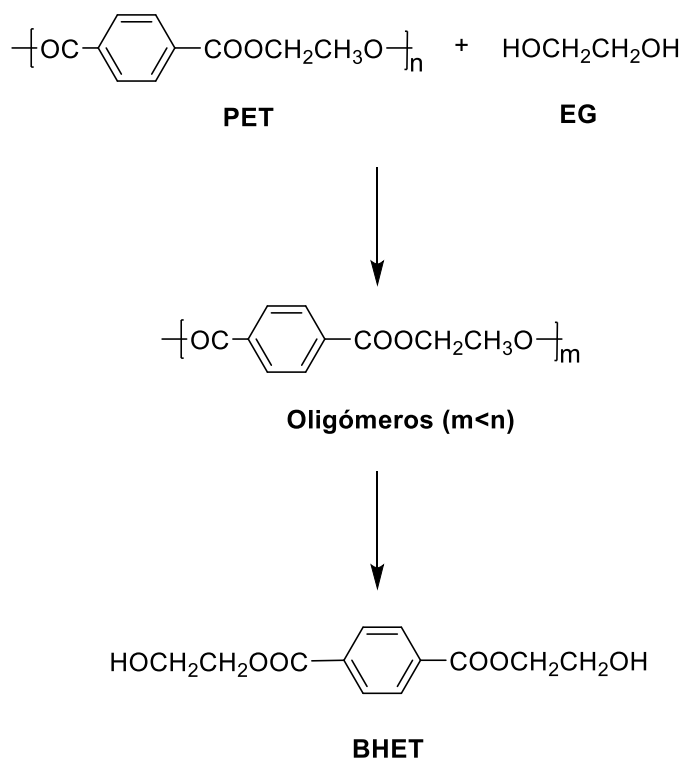
- Primario: reciclaje de desperdicios de PET antes de formar un producto
- Secundario: reprocesado físico
- Terciario: reciclaje químico
- Cuaternario: recuperación de energía por combustión

Una de las alternativas más llamativas para reducir la acumulación de PET es el reciclaje químico, debido a que con ello se crean nuevos materiales a partir de su degradación hasta monómeros o incluso oligómeros y con esto darle un mayor tiempo de vida útil y una revalorización a un producto de desecho. Una de las técnicas mayormente utilizadas es la glicólisis de PET.

2.1.1 Glicólisis de PET

La reacción de glicólisis de PET consiste en la degradación del polímero por la ruptura de los enlaces éster al realizarse una *trans* esterificación por la adición de los grupos hidroxilo del glicol con ayuda de un catalizador del tipo ácido de Lewis [3, 37]. La degradación por glicólisis se puede llevar a cabo para obtener oligómeros o se pueden controlar las condiciones para despolimerizarlo hasta obtener el monómero bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET), tal como se muestra en el **Esquema 1**. Los monómeros obtenidos así como los oligómeros,

pueden ser utilizados por industrias para darle un nuevo valor, como por ejemplo en la industria del poliuretano, también se ha empleado como aditivo para la fabricación de resinas más resistentes para recubrimientos de madera [38, 39].



Esquema 1. Despolimerización de PET vía glicólisis con etilenglicol.

2.2 Gases de efecto invernadero

El efecto invernadero es el aumento de la temperatura de la atmósfera, se produce como resultado de la alta concentración de gases en la atmósfera provocando el calentamiento global. Existen varios factores que pueden contribuir al calentamiento global, pero actualmente la principal causa de este

problema es la emisión de gases de efecto invernadero tales como CO_2 , NO_2 , CH_4 , O_3 . Algunas de los efectos negativos que se están notando en la actualidad son los daños a la salud, deterioro de la calidad del aire en la zona antropogénica, cambios climáticos extremos y cambios negativos en los cuerpos de agua [40].

2.3 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono es un gas incoloro, tiene una masa molecular de 44.01 g/mol, densidad de 1.976 kg/m³, punto de fusión -78 °C y punto de ebullición de -57 °C. Algunos de sus riesgos a la salud son [41]:

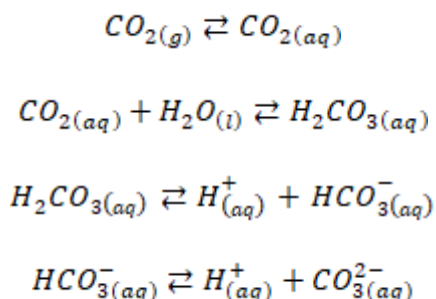
- Ingestión: puede causar irritación náuseas, vómito y hemorragias en el tracto digestivo
- Inhalación: produce asfixia cuando se inhala en elevada concentración y causa hiperventilación
- Piel: en estado líquido puede producir quemadura por congelación
- Ojos: en estado líquido puede producir quemadura por congelación

El CO_2 es uno de los componentes esenciales para la vida en la Tierra, es importante para el crecimiento de las plantas, ya que lo utilizan como recurso en la fotosíntesis para fijar carbono, por otro lado, seres vivos como los humanos lo generan como desecho producto del metabolismo. Este gas se libera a la atmósfera de manera natural mediante volcanes, aguas termales y géiseres, y por fuentes antropogénicas como industrias y automóviles. Debido a que es emitido en gran cantidad en todo el mundo y a que absorbe la radiación

infrarroja, es considerado como uno de los gases de efecto invernadero más importantes y responsable del calentamiento global [6]; además de eso, desde hace ya más de 30 años se ha estudiado el efecto de la acidificación de los cuerpos de agua causado por la disolución del CO_2 ya que este gas tiene una solubilidad de 1.45 Kg/m^3 .

2.3.1 Acidificación de cuerpos de agua

Desde el inicio de la era industrial los humanos hemos emitido una gran cantidad de CO_2 a la atmósfera, la deforestación por el uso de suelos es una práctica que contribuye a la acumulación de este gas; sin embargo, la principal contribución al aumento del CO_2 en la atmósfera es la quema de combustibles fósiles. El problema con el CO_2 es que al ser un gas de efecto invernadero genera un impacto en el calentamiento global, pero sumado a esto, recientemente se ha estudiado que un tercio del CO_2 en la atmósfera se disuelve en los cuerpos de agua [42] causando su acidificación y un gran impacto en la flora y la fauna de los ecosistemas acuáticos [43, 44], debido a que el CO_2 forma ácido carbónico (H_2CO_3) cuando es disuelto en agua, tal como se muestra en la siguiente secuencia de reacciones (**Esquema 2**).



Esquema 2. Equilibrio de reacciones de CO_2 disuelto en agua.

El H_2CO_3 produce iones H^+ los cuales disminuyen el pH, es decir, entre mayor sea su concentración menor será el pH en el cuerpo de agua. La manera en la que esto afecta a la vida acuática es debido a que los corales y esqueletos son disueltos ya que están constituidos principalmente por aragonita y calcita (CaCO_3), dejando así a muchas especies animales sin refugio de depredadores y destruyendo totalmente su ecosistema [44, 45].

Debido a que la disolución de CO_2 se lleva a cabo entre la superficie del agua y la atmósfera, las áreas superficiales son las que se encuentran con mayor concentración de CO_2 , entonces conforme aumenta la profundidad, la concentración disminuye. Así mismo, debido a que la disolución de CO_2 en agua depende principalmente de factores como la temperatura, la presión y la salinidad, se han realizado estudios en donde se demuestra que la zona con mayor cantidad de CO_2 disuelto es el norte del Océano Atlántico por las bajas temperaturas que se presentan. Se ha observado también que la aragonita disuelta (Ω), expresada como la concentración de CO_3^{2-} y Ca^{2+} aumenta en las áreas superficiales debido a la presencia del CO_2 antropogénico [46].

2.4 Sensores moleculares fluorescentes

Se le llama sensor molecular fluorescente a un fluoróforo que es capaz de detectar a un analito por un cambio en sus propiedades espectroscópicas, es decir, un cambio en su intensidad de fluorescencia. El primer sensor molecular fluorescente reportado en el año 1867 publicado por F. Goppelsröder (**Figura**

12), se utilizó para la detección de iones aluminio (Al^{3+}) [47]. A partir de ese momento se comenzaron a desarrollar todo tipo de sensores moleculares fluorescentes, hoy en día existen sensores para la detección de cationes, aniones, compuestos neutros de bajo peso molecular y hasta biomacromoléculas. Un ejemplo de ellos es: ion sodio (Na^+), ion hipoclorito (HClO^-), CO_2 y poliglutamatos [48].

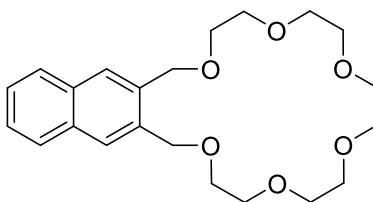
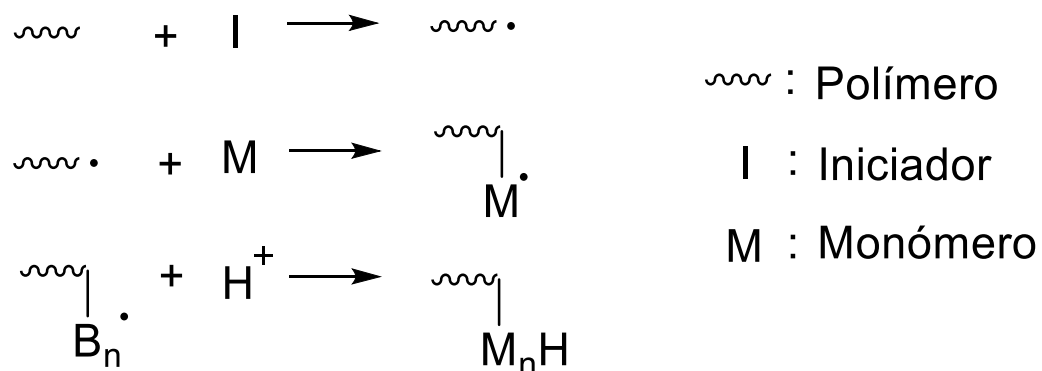


Figura 11. Molécula empleada como sensor molecular fluorescente para la detección de Al^{3+} .

2.5 Polimerización de injerto vía radicales libres

La polimerización de injerto es aquella en la que un bloque de uno o más homopolímeros o monómeros (M) son injertados en un bloque de un polímero donde M se une a la cadena principal una o más veces a lo largo de la estructura. Uno de los métodos para la obtención de polímeros de injerto es la polimerización vía radicales libres, esta reacción consiste en producir un radical libre en la cadena polimérica principal utilizando un iniciador, a esta etapa se le conoce como iniciación, posteriormente sigue la etapa de propagación en donde el monómero interacciona con el radical libre para injertarse en la cadena principal, esta etapa se repite n veces a lo largo de toda la cadena y continúa

con el crecimiento de las ramificaciones hasta llegar a la etapa de terminación en donde el radical libre se inactiva al reaccionar con un protón del medio de reacción [49]. En el **Esquema 3** se explica el mecanismo por el cual se llevan a cabo las reacciones de injerto vía radicales libres:



Esquema 3. Mecanismo de reacción de polimerización de injerto vía radicales libres.

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Espectroscopia de infrarrojo

La región del infrarrojo (IR) del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos desde 12,800 y 10 cm^{-1} (**Figura 13**), que corresponden a longitudes de onda (λ) de 0.78 a 1.000 μm , sin embargo, en este trabajo de investigación se caracterizaron todos los productos obtenidos en el rango de infrarrojo medio, es decir a longitud de onda desde 4,000 hasta 300 cm^{-1} debido a que únicamente se realizaron análisis cualitativos. La espectroscopia de absorción y reflexión en el infrarrojo medio es la principal herramienta para la determinación estructural de especies orgánicas, en donde la muestra es

irradiada por un emisor de luz infrarroja pero la radiación no es lo suficientemente energética para producir una transición electrónica como se da con la luz UV y rayos X. Es por eso que para que una molécula absorba radiación infrarroja, debe tener un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Esta señal es enviada hacia un detector fotoconductor y este detector envía otra señal a un software el cual construye un espectro de infrarrojo [50].

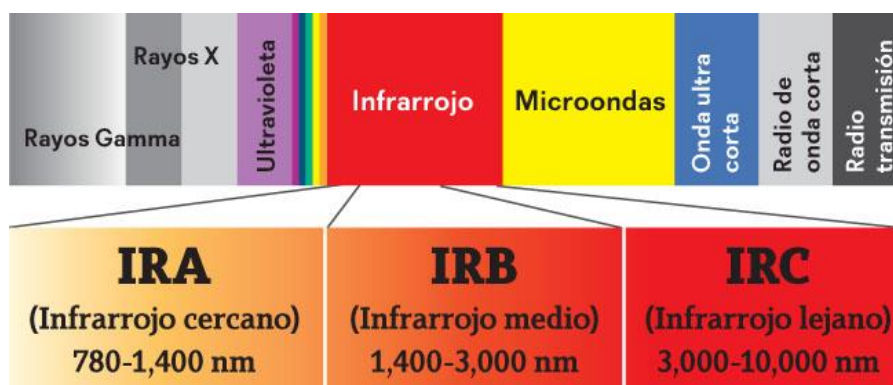


Figura 12. Región del infrarrojo en el espectro electromagnético.

2.6.2 Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico (TGA) se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aplicando calor a la muestra, comúnmente de forma lineal con el tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa con el tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Las mediciones de TGA pueden proveer información muy importante que puede ser útil para seleccionar un determinado material para ciertos usos o incluso para mejorar la calidad de productos. Principalmente la técnica es utilizada para el análisis de la composición de un material que tiene múltiples

componentes, para determinar la estabilidad térmica, analizar la estabilidad oxidativa, estimar el tiempo de vida de un producto, analizar la cinética de descomposición, determinar el contenido de relleno de un material y analizar el contenido de humedad [50]. Para este proyecto esta técnica fue empleada para determinar la composición de un material multicomponente al determinar cada una de las descomposiciones en la medición de TGA.

2.6.3 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos son sometidas a un programa de temperatura controlado. Las condiciones de análisis dependerán siempre de la naturaleza de la muestra. Este análisis brinda información acerca de las transiciones térmicas temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m) para cada material. Cuando un polímero está por debajo de su T_g se vuelve rígido y quebradizo al igual que el vidrio ya que no contienen suficiente energía cinética para que las cadenas se muevan libremente, al superar su T_g el polímero se vuelve blando y flexible debido a que ya contiene la suficiente energía cinética para que las cadenas se puedan mover con facilidad, sin embargo, esta transición es únicamente para polímeros amorfos. Los polímeros cristalinos presentan transición térmica T_c , al momento de calentar el polímero este gana energía que provee gran movimiento a las cadenas, cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía para adoptar una

disposición sumamente ordenada, es decir, forma cristales. Así como el calor puede permitir la formación de cristales, al suministrar demasiado puede causar su destrucción al alcanzar su T_m , las cadenas comenzarán a moverse libremente y abandonarán los arreglos ordenados en los cuales se encontraban, este fenómeno es exclusivo de polímeros cristalinos [50].

2.6.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

La espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) se encuentra entre 150 nm y 700 nm en el espectro electromagnético (**Figura 14**) y se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de disoluciones que se encuentran en celdas transparentes que tienen un camino óptico de b (cm). La concentración c de una muestra está relacionada por la ecuación de Beer (**Ecuación 1**):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{Ec. 1}$$

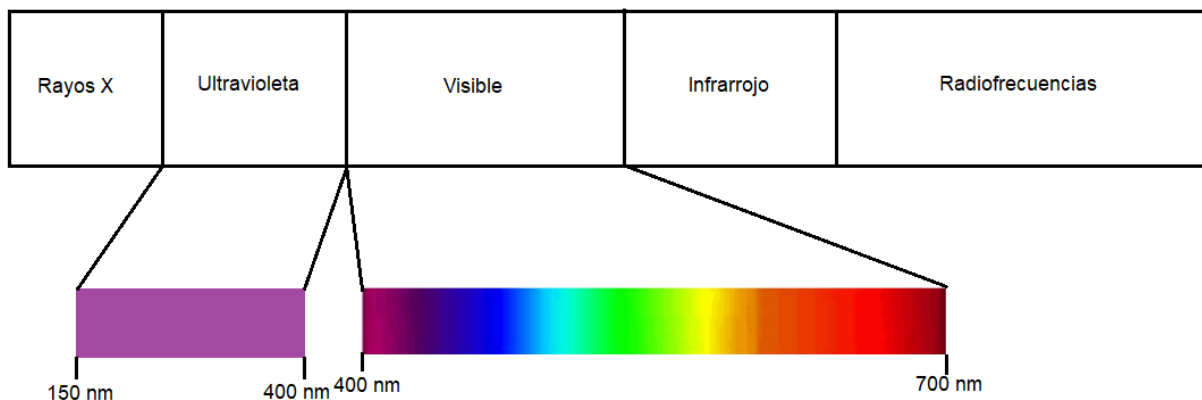


Figura 13. Región del Ultravioleta-Visible en el espectro electromagnético.

Cuando la radiación interactúa con la muestra se da el proceso de absorción, como la luz es una forma de energía, su absorción causa que haya

un aumento de energía en las moléculas. En algunas moléculas y átomos los fotones de luz UV y visible tienen la suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de luz absorbida es aquella que tiene la energía suficiente para mover un electrón desde un estado energético inferior a uno superior. Existen diferentes tipos de transiciones, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ y depende de la naturaleza del compuesto cual es el tipo de transición que puede presentar. La señal que produce la transición es enviada a un detector y después a un software que procesa los datos y produce el espectro de UV-Vis [50].

2.6.5 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorbancia de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia aproximadamente de 4 a 900 MHz. Aquí se involucran los núcleos en vez de los electrones exteriores como en la espectroscopia UV-Vis.

Además, es necesario colocar al analito en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción. Dependiendo del entorno químico, los diferentes protones en una molécula resuenan a frecuencias ligeramente diferentes. Dado que este desplazamiento como la frecuencia de resonancia fundamental son directamente proporcionales a la fuerza del campo magnético, el desplazamiento de frecuencia se convierte en un campo independiente de valor adimensional conocido como desplazamiento químico. El acoplamiento surge de la interacción de los diferentes estados spin a través de los enlaces químicos de una molécula

y resulta en la división de señales en RMN. El acoplamiento a núcleos equivalentes n (spin $1/2$) divide la señal en un multiplete $n + 1$ siguiendo el orden del triángulo de Pascal [50].

2.6.6 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

El RMN de ^{13}C se basa en la medida de la absorbancia de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia aproximadamente de una cuarta parte de la utilizada en RMN de ^1H , esto hace que esta técnica sea menos sensible. Es utilizado para elucidar estructuras de compuestos orgánicos ya que proporciona información sobre la base estructural de las moléculas. La mayor parte de las moléculas se observan alrededor de los 200 ppm por lo que a comparación de RMN de protón se observan menos solapamientos de las señales [50].

2.6.7 Cromatografía de Permeación por Gel

La técnica de Cromatografía de Permeación por Gel (GPC) permite la separación de especies particularmente de elevada masa molecular. El relleno de las columnas que se utilizan en esta técnica suelen ser polímeros porosos de cierto diámetro por el cual podrán difundirse moléculas y disolvente. La técnica consiste en hacer pasar una muestra donde las moléculas son atrapadas en los poros y posteriormente arrastradas con una fase móvil por lo tanto el tiempo de residencia dependerá del tamaño de la molécula. Las moléculas más grandes que el diámetro del poro serán excluidas con mayor facilidad al no ser retenidas y por lo tanto su tiempo de retención será menor. Esta técnica no implica una interacción química entre el analito o la fase estacionaria. Generalmente se

utiliza para determinar masa molecular promedio y determinar la dispersidad de un material. Este último parámetro indica la distribución de tamaño de cadena promedio que existe en el material, para un material que es monodisperso, es decir, que solo contiene un tamaño de molécula su valor de dispersidad será de 1, mientras que si contiene diferente tamaño de cadena su valor de dispersidad será >1 [49, 50].

2.6.8 Espectroscopia de Fluorescencia

La medida de la intensidad de fluorescencia permite la determinación cuantitativa de un conjunto de especies inorgánicas y orgánicas a nivel traza. La técnica consiste en la irradiación con una lámpara de xenón a un analito que se encuentra en una celda de cuarzo, la radiación emitida por la muestra es filtrada por un monocromador y captada por un fotomultiplicador para ser llevada al detector. La fluorescencia es producida por la excitación de los electrones de valencia a un estado de mayor energía llamado “estado excitado”, posteriormente pasa a su estado excitado de menor energía por un proceso de relajación interna, por último, la fluorescencia surge de una transición de relajación del nivel más bajo del estado excitado al estado basal [50].

Una vez que el espectrofotómetro de fluorescencia produce el espectro de emisión se puede calcular el desplazamiento stock ($\Delta\nu$), que no es más que la diferencia entre la λ_{abs} y la λ_{emi} [51].

Uno de los parámetros más importantes para un fluoróforo es el rendimiento cuántico (Φ), el cual se define como la relación entre el número de moléculas que emiten luminiscencia respecto al número total de moléculas

excitadas. Para determinar el Φ existen dos métodos, determinación relativa en donde se utiliza un patrón de referencia y determinación absoluta donde se utiliza una esfera integradora que está recubierta de CaCl_2 , la cual permite dirigir la radiación hacia un solo punto y determinar el Φ sin necesidad de un patrón primario [51].

Otro parámetro importante es el tiempo de vida (τ). El τ es definido como el tiempo promedio que una molécula pasa en el estado excitado antes de volver a su estado basal. Para determinar el τ se hace pasar un láser LED de cierta λ a través de una celda de cuarzo donde está contenido el analito. La muestra es excitada con un pulso de haz de luz; a continuación, la señal pasa a través de un convertidor de amplitud que relaciona el tiempo de decaimiento con la emisión de la muestra registrada para llevar a cabo el conteo de fotones contra el tiempo.

Posteriormente, por medio de interacciones matemáticas se determina el tiempo de vida de una molécula [51]. Una vez obtenido el tiempo de vida, se puede determinar el decaimiento radiante (K_{rad}) de un compuesto, el cual se describe como la cantidad de energía que se aprovecha en forma de emisión de fotones. Dicho fenómeno se describe en la **Ecuación 2**:

$$K_{\text{rad}} = \frac{(\Phi)(\lambda_{\text{abs}})}{\tau} \quad \text{Ec.2}$$

Donde Φ es el rendimiento cuántico, λ_{abs} es la longitud de onda máxima de excitación y τ es el tiempo de vida.

Así mismo, se puede determinar el decaimiento no radiante (K_{nrad}), es decir, la energía que se pierde de un fluoróforo en forma de calor. La Ecuación 3 describe el fenómeno de K_{nrad} :

$$K_{nrad} = \frac{1-\Phi}{\tau} \quad \text{Ec.3}$$

Como se observa, los parámetros K_{rad} y K_{nrad} están relacionados directamente con el rendimiento cuántico de la molécula [51].

CAPÍTULO 3

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

Los oligómeros de PET injertados con monómeros fluorescentes permiten cuantificar mediante espectroscopia de fluorescencia molecular CO_2 en disolución acuosa.

3.2 Objetivo general

Cuantificar CO_2 en medio acuoso mediante espectroscopia de fluorescencia, empleando un sensor molecular basado en oligómeros de PET.

3.3 Objetivos específicos

- Degradar PET vía glicólisis utilizando trietilenglicol y estearato de zinc como catalizador.
- Caracterizar el PET-degradado obtenido mediante FTIR, GPC, DSC y RMN ^1H .
- Sintetizar los monómeros fluorescentes a partir de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 9-antracencarboxaldehído.

- Caracterizar los monómeros fluorescentes sintetizados por las técnicas espectroscópicas FTIR, RMN ^1H .
- Funcionalizar PET-degradado con un monómero fluorescente mediante reacción vía radicales libres.
- Caracterizar el producto funcionalizado mediante FTIR, SEM, DSC, TGA, GPC y ^1H , ^{13}C RMN.
- Determinar las propiedades fotofísicas y tiempo de vida mediante espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo.
- Cuantificar CO_2 disuelto en medio acuoso utilizando un sensor molecular basado en oligómeros de PET.

CAPÍTULO 4

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Reactivos

Los reactivos 2-hidroxi-1-naftaldehído 99%, 9-antracencarboxaldehído 99%, 4-vinilanilina 97%, trietilenglicol 99%, ácido clorhídrico 37%, tetrahidrofurano 99.9%, estearato de zinc, etanol 96%, metanol 99.8 % y carbonato de magnesio fueron adquiridos en la compañía Sigma Aldrich y fueron utilizados sin previa purificación. Además, se utilizó carbonato de sodio monohidratado de 99.5% adquirido en Reagent Plus, el peróxido de benzoílo se adquirió por Luperox® A75, acetona 99.5% por ACS Reagent y PET grado botella.

4.2 Material y equipo

Cada producto sintetizado y obtenido en este trabajo de investigación fue caracterizado por medio de espectroscopia de FT-IR en el rango desde 400 a 4000 cm^{-1} . Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One FT-IR, los datos son descritos en números de onda

ν (cm^{-1}). Esta técnica permitió observar las modificaciones en la señal de los grupos funcionales presentes en la molécula de la materia prima utilizada comparada con las señales del producto final en cada una de las síntesis. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se determinaron en un equipo Bruker Avance DPX-400 MHz, empleando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) y tetrametilsilano ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) como referencia interna y fue utilizada para dar validación a todas las moléculas sintetizadas. Los desplazamientos químicos (δ) se describen en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Este estudio permitió la caracterización estructural y la determinación de la pureza de los productos obtenidos.

El análisis por Cromatografía de Permeación por Gel se realizó utilizando un equipo HP instrument (modelo 1100), una columna PLGel 5 Micro Mixed Mixed 300×7.5 mm, THF como fase móvil en un flujo de 1 mL/min y un volumen de inyección de 45 μL , lo que permitió determinar la masa molecular promedio y la dispersidad de los oligómeros obtenidos de la degradación química. Los análisis por calorimetría diferencial de barrido se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer Diamond DSC, con la finalidad de determinar las propiedades térmicas de los materiales en un rango de temperatura de -60 °C hasta 350 °C a 10 °C/min y atmósfera de N_2 . Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments modelo TGA Q500 con el propósito de determinar el porcentaje de injerto en los oligómeros de PET, se trabajó en un rango de temperatura de 25 hasta 600 °C a 10 °C/min en atmósfera de N_2 .

La caracterización óptica de los materiales se efectuó a través de estudios de absorción y fluorescencia con la finalidad de obtener información sobre su comportamiento fotofísico. Los espectros de absorción fueron determinados en un espectrofotómetro Uv/Vis marca Uv Agilent Technologies modelo Agilent 8453, en un rango de 200 a 600 nm en THF como disolvente y para la determinación de CO_2 se utilizó una mezcla de $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (9:1). Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrofluorómetro Horiba QuantaMaster 8000, excitando a 10 nm por debajo de la banda de absorción de la λ más larga. Los espectros de excitación se obtuvieron fijando la λ de emisión con el máximo pico de fluorescencia. Los rendimientos cuánticos fluorescentes (Φ) en solución fueron obtenidos mediante el método de determinación absoluta.

Para el análisis del tiempo de vida se utilizó un equipo Espectrofluorímetro Lifetime Fluorescence marca Horiba Jobin YVON modelo Temprow y se llevó a cabo utilizando un láser LED de 295 y 370 nm.

4.3 Obtención de Oligómeros de PET

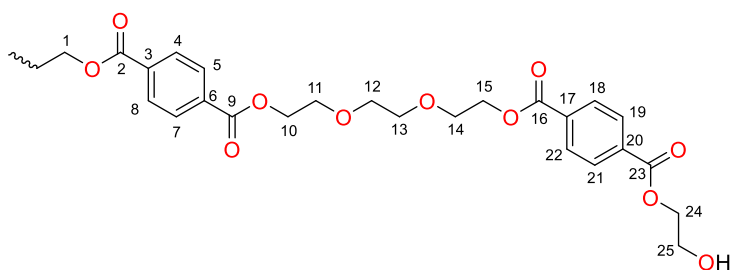


Figura 14. Estructura de oligómeros de PET.

Para la obtención de los oligómeros de PET (**Figura 15**) se llevó a cabo su degradación vía glicólisis a partir de 16 g (106.55 mmol) de trietilenglicol y 0.3 g (0.47 mmol) de estearato de zinc en un matraz bola de fondo plano de 125 mL, posteriormente se agregaron 20 g de PET grado botella al matraz y se llevó a reflujo a 180 °C durante dos horas, posteriormente se dejó enfriar la mezcla de reacción y se le añadió 50 mL de acetona a 60 °C para separar el líquido de los pellets que quedaron sin reaccionar por medio de decantación, se agregó 50 mL de agua a 60 °C después se enfrió hasta observar un precipitado, posteriormente se filtró y al filtrado se le agregó 50 mL de etanol a 60 °C, se filtró una vez más y el producto se obtuvo como un líquido de color café de alta viscosidad con un rendimiento de 76% de degradación. IR_{νmax}: 3436 (O-H), 2920, 2850 (C-H), 1717 (C=O), 1453, 1409, 1170 (C-O), 934, 876, 730 cm⁻¹, RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 3.57 (5H, s, H-12, 13), 3.58 (16H, m, H-14), 3.62 (2H, s, H-10), 4.13 (1H, s, H-1) 4.41 (1H, s, O-H) y 8.01 (4H, s, H-Ar) ppm. Mw: 1157 g/mol.

4.4 Síntesis de fluoróforos orgánicos

4.4.1 Síntesis 1-(((4-Vinilfenil)imino)metil)naftalen-2-ol) (VN)

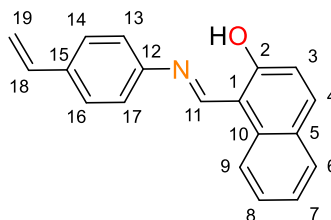


Figura 15. Fluoróforo VN.

El compuesto **VN** (**Figura 16**), se sintetizó mediante una reacción de condensación entre los compuestos 4-vinilanilina (0.5g, 4.2 mmol) y 2-hidroxi-1-naftaldehído (0.7g, 4.1 mmol) en 20 mL de etanol como disolvente a reflujo a 80 °C durante 5 horas. El disolvente se evaporó a presión reducida en un rotavapor, el producto obtenido se precipitó con una mezcla de hexano/acetato de etilo para finalmente ser filtrado. Como resultado se obtuvo un sólido de color amarillo con un rendimiento de 99% con punto de fusión de 122 °C. IR_{νmax}: 1620 (C=O), 1561, 1515 (C=N), 1471, 1328, 1173, 999, 918, 841, 820, 755 cm⁻¹. UV/Vis (THF): λ_{abs/max}, ε_{max}10⁴: 387 nm, 2.02 Lmol⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia: λ_{max}: 500, 522 nm. RMN ¹H (400 MHz CDCl₃): δ 5.29 (1H, d, J = 10.7, H-19), 5.78 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-19'), 6.75 (1H, dd, J = 17.7, 10.9 Hz, H-18), 7.75-6.95 (9H, m, H-Ar), 8.09 (1H, s, H-11), 15.54 (1H, s, O-H) ppm. RMN ¹³C (100 MHz CDCl₃): δ 114.59 (C-19), 119.30 (C-3), 120.81 (C-1), 122.89 (C-13, 17), 124.05 (C-7), 127.76 (C-10), 127.98 (C-8, 9, 14, 16), 129.88 (C-18), 133.71 (C-15), 136.37 (C-6), 136.50 (C-4, 5), 137.32 (C-2), 144.86 (C-12), 154.36 (C-11) ppm.

4.4.2 Síntesis del (Antracen-9-il)-N-(4-vinilfenil)metanimina (VA)

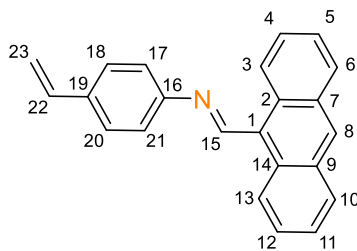


Figura 16. Fluoróforo **VA**.

De manera similar al procedimiento anterior, la síntesis del compuesto **VA** (**Figura 17**) se llevó a cabo, mediante una reacción de condensación a partir de 0.5 g (4.2 mmol) de 4-vinilanilina y 0.8 g (3.9 mmol) de 9-antracencarboxaldehído en 20 mL de etanol como disolvente. La reacción se llevó a reflujo durante 8 horas, posteriormente el producto obtenido se filtró y se obtuvo un sólido de color amarillo con rendimiento de 82.3 % y punto de fusión de 126 °C. IR_{max}: 1624 (C=O), 1588, 1505 (C=N), 1208, 1159, 1603, 991, 878, 835, 726 cm⁻¹. UV/Vis (THF): λ_{abs/max}, ε_{max}10⁻⁴: 406 nm, 1.85 Lmol⁻¹cm⁻¹. RMN ¹H (400 MHz CDCl₃): δ 5.30 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-23'), 5.82 (1H, d, J=17.6 Hz, H-23), 8.77-6.81 (12H, m, H-Ar), 9.70 (1H, s, H-15) ppm. RMN ¹³C (100 MHz CDCl₃): δ 113.64 (C-23), 121.36 (C-17, 21) 127.24 (C-7, 9, 12, 14), 127.35 (C-1, 8, 13, 18, 20), 129.16 (C-10, 11), 129.57 (C-4), 130.71 (C-3, 5), 130.82 (C-2, 6), 131.36 (C-19), 133.36 (C-22), 152.07 (C-16), 159.49 (C-15) ppm.

4.5 Funcionalización química de oligómeros de PET

4.5.1 PET Funcionalizado (InVN) con el fluoróforo orgánico VN

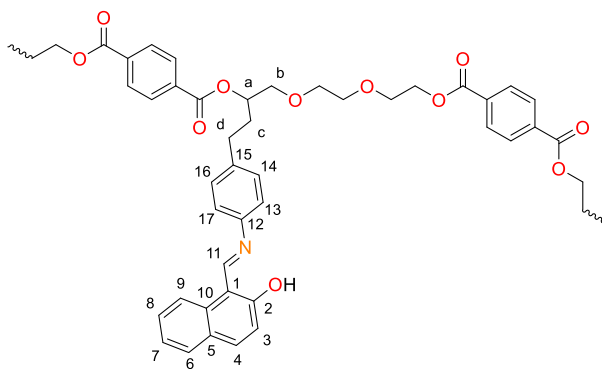


Figura 17. Estructura química de InVN.

La funcionalización química de PET se llevó a cabo mediante una reacción de injerto vía radicales libres entre los oligómeros de PET y el fluoróforo orgánico sintetizado **VN** para la obtención del compuesto denominado como **InVN** (**Figura 18**). Para este propósito se disolvieron 0.26 g (1.32 mmol) de oligómeros de PET en 10 mL de THF y se añadieron a un tubo Shlenk bajo atmósfera de N₂, a su vez se disolvieron 0.03 g (1.24 mmol) de peróxido de benzoílo en 10 mL de THF y se añadieron al tubo Shlenk bajo condiciones inertes, por otra parte, se pesaron 0.45 g (1.65 mmol) de **VN** y se disolvieron en 15 mL de THF y se colocaron en un embudo de adición montando un sistema como se muestra en la **Figura 19**. Posteriormente la mezcla de reacción se calentó a 80 °C en un baño de glicerina durante 2 horas controlando el goteo del fluoróforo **VN** a 1 mL por minuto en agitación constante, al término del tiempo de reacción la solución se dejó enfriar y se evaporó bajo presión reducida en un rotavapor.

El producto **InVN** se obtuvo como una resina de color café con un porcentaje de injerto de 15.3 %. UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{abs/max}}$, $\epsilon_{\text{max}} 10^4$: 315 nm, 0.68 Lmol⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia: λ_{max} : 371, 476 nm. RMN ¹H (400 MHz CDCl₃): δ 2.25 (11H, m, J = 15.3, 8.1, 6.9 Hz, H-a), 2.49 (10H, m, J = 8.2 Hz, H-c), 4.34 (12H, t, J = 7.1 Hz, H-d), 4.49 (2H, d, J = 5.4 Hz, H-b), 10.82 (1H, s, H-11), 10.81 (1H, s, O-H) ppm. Mw: 1465 g/mol.

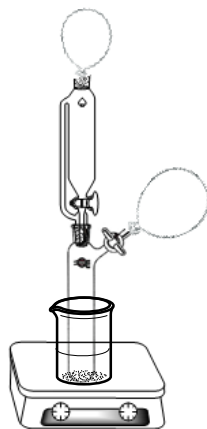


Figura 18. Sistema utilizado para la funcionalización química de los oligómeros de PET.

4.5.2 PET Funcionalizado (InVA) con el fluoróforo orgánico VA

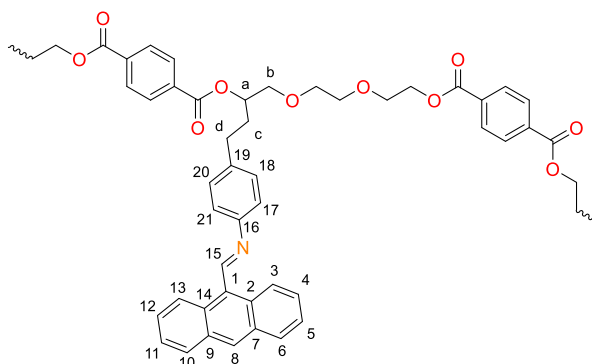


Figura 19. Estructura química de InVA.

La funcionalización química de los oligómeros de PET con **VA** se realizó bajo las mismas condiciones que el procedimiento anterior, empleando en este caso 0.31 g (1.00 mmol) del compuesto **VA**. El producto obtenido (**InVA**) (**Figura 20**) es un compuesto de color café de alta viscosidad con un porcentaje de injerto de 37.92 %. UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{abs/max}}$, $\epsilon_{\text{max}} 10^4$: 368 nm, 0.39 Lmol⁻¹cm⁻¹. Fluorescencia: λ_{max} : 523 nm. RMN ¹H (400 MHz CDCl₃): δ 2.34 (13H, m, J= 8.2

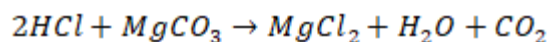
Hz, H-a), 2.48 (12H, t, J= 8.2 Hz, H-c) 4.34 (14H, t, J = 7.1 Hz, H-d), 4.48 (2H, d, J= 5.4 Hz, H-b), 9.86 (1H, s, H-15) ppm. Mw: 1185 g/mol.

4.6 Evaluación de los materiales fluorescentes (InVN e InVA) como sensores moleculares para la cuantificación de CO₂

4.6.1 Cuantificación de CO₂ disuelto en medio acuoso

Para realizar los estudios de cuantificación de CO₂ disuelto en medio acuoso, se emplearon los productos obtenidos en la funcionalización química del PET (**InVN** y **InVA**) con la finalidad de ser utilizados como sensores moleculares fluorescentes. Para ello se preparó una disolución del producto de injerto correspondiente a una concentración de 10 µM en un matraz Erlenmeyer de 100 mL en una mezcla THF/H₂O en proporción 1:9. Cabe mencionar que el agua destilada utilizada fue previamente hervida durante 15 minutos y atemperada antes de la preparación de las disoluciones, y guardada en un recipiente cerrado para evitar el contacto de la solución con el CO₂ atmosférico.

El CO₂ empleado para la preparación de las soluciones enriquecidas con este gas fue generado en el momento del análisis, dentro de una jeringa a partir de la siguiente reacción que se muestra a continuación:



Rxn 2

Posteriormente se tomaron 3 mL de la disolución del matraz Erlenmeyer y se colocaron en una celda de fluorescencia. Se realizó una primera medición en el espectrofluorómetro como blanco sin añadir CO₂ y a continuación, utilizando

la jeringa que contenía el gas generado anteriormente, se burbujearon diferentes volúmenes (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 mL) de CO₂ dentro de la celda de fluorescencia para obtener un total de ocho mediciones más el blanco.

4.6.2 Evaluación de la fotoestabilidad y estabilidad en solución acuosa

Con el propósito de realizar los ensayos de estabilidad, de las moléculas funcionalizadas (**InVN** e **InVA**), la $\lambda_{\text{abs/max}}$ de cada disolución se ajustó a absorbancia < 0.1. Las muestras se irradiaron con una transiluminador a una potencia de 1.2 mW/cm² (365 nm) por 60 min con intervalos de 10 min a temperatura ambiente con atmósfera de aire. Cada espectro de absorción se determinó en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 365 Uv/Vis en la región de 200–600 nm. Asimismo, la estabilidad en solución acuosa en medio 1:9 THF/H₂O, se evaluó durante 60 min con intervalos de 10 min y bajo las mismas condiciones experimentales en ausencia de irradiación. Ambos análisis son críticos para evaluar que tan estable es el material durante su aplicación como sensor molecular fluorescente.

4.6.3 Estudio de emisión inducida por agregación

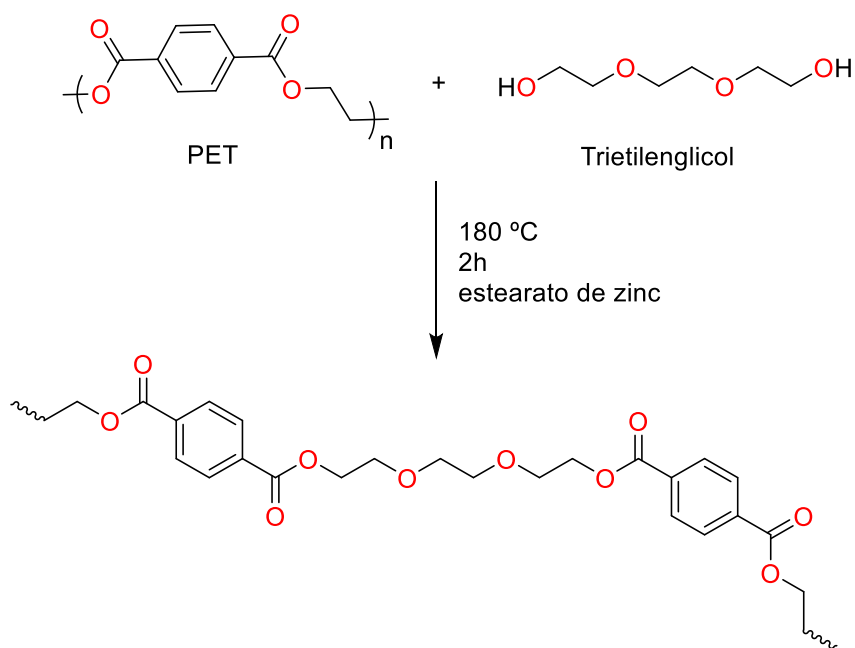
Para llevar a cabo las pruebas de emisión por agregación inducida en ambos compuestos de injerto, se prepararon disoluciones a concentración de 10 μM en medio THF/H₂O en fracciones crecientes de agua y a continuación, se determinaron los espectros de emisión de cada una de las muestras en un rango desde 200-600 nm a λ de excitación de 10 nm debajo de la $\lambda_{\text{abs/max}}$.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

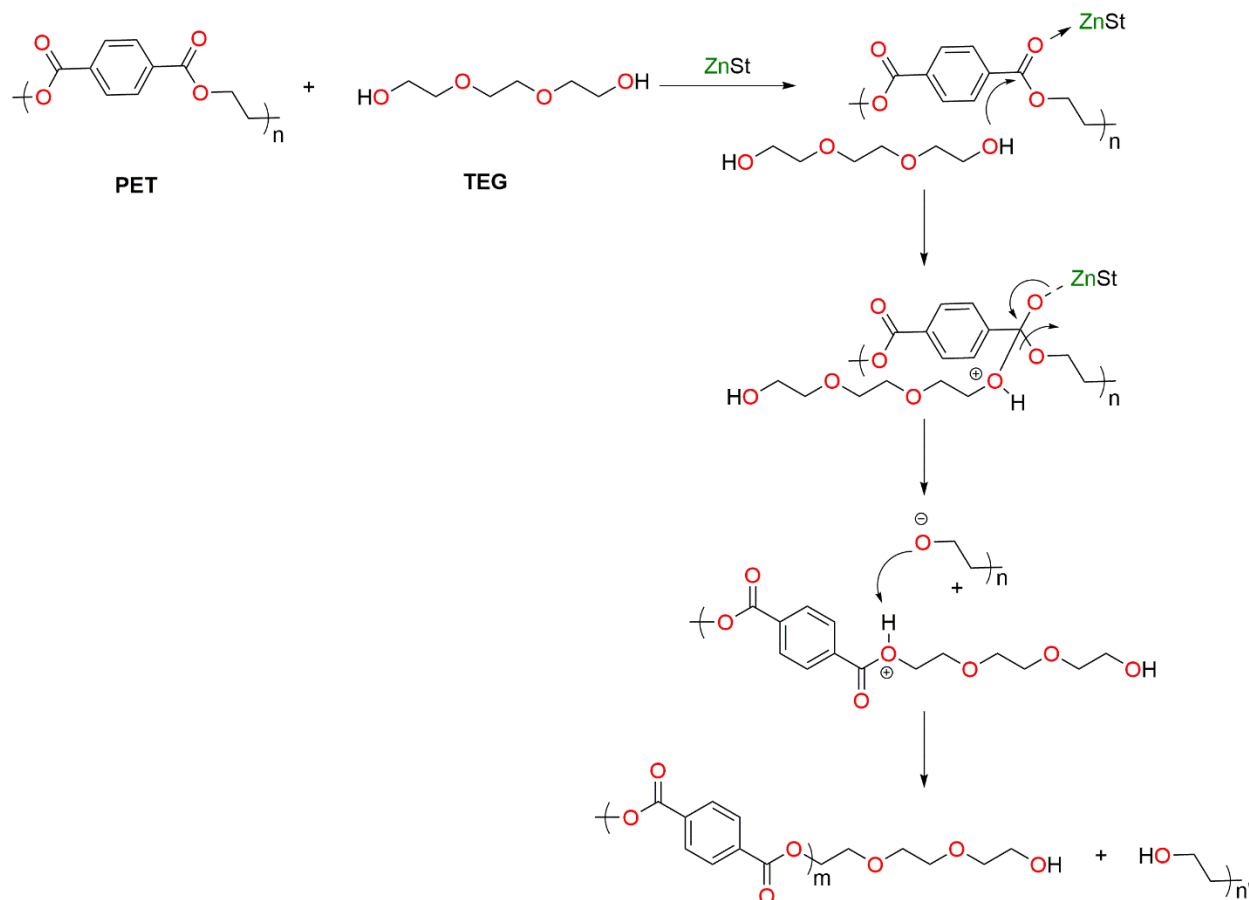
5.1 Glicólisis de PET grado botella

La despolimerización de PET grado botella (**Esquema 4**) se llevó a cabo mediante glicólisis en presencia de ZnSt, obteniéndose como producto una resina de color café con un rendimiento del 76 % de oligómeros solubles formados durante la reacción de despolimerización.



Esquema 4. Síntesis de oligómeros de PET utilizando trietilenglicol.

La despolimerización de PET utilizando diferentes glicoles ha sido ampliamente estudiado [3,52,53], en el caso de este estudio el ZnSt favorece el ataque nucleofílico del TEG mediante la formación de un complejo de coordinación con el grupo éster presente en la cadena del polímero como se indica en el **Esquema 5**.



Esquema 5. Mecanismo propuesto de despolimerización de PET con trietilenglicol y estearato de zinc como catalizador.

5.1.1 Caracterización de oligómeros de PET

5.1.1.1 Caracterización estructural de oligómeros de PET

Con el propósito de confirmar que la formación de los oligómeros de PET procedió de manera eficiente, se realizó el estudio comparativo de PET grado botella contra oligómeros de PET. El análisis mediante espectroscopia de FT-IR de los oligómeros de PET (**Figura 20**) muestra la presencia de una banda de estiramiento a una frecuencia (ν) de 3300 cm^{-1} atribuida al grupo hidroxilo (O-H) terminal de las cadenas de oligómero de PET. Además, se observan dos bandas de vibración de estiramiento C-O $\nu 1246$ y 1170 cm^{-1} atribuidas a los grupos éster. Comparando los dos espectros se observa la aparición de la banda del grupo hidroxilo con lo cual se corrobora la degradación por medio del ataque nucleofílico del trietilenglicol. Otra característica que se muestra es la ausencia de la banda de estiramiento C-H en el espectro de PET así como la diferencia en la intensidad de las bandas y esto es debido a que la rigidez de las cadenas del polímero evitan que los grupos funcionales vibren libremente, provocando que no se muestre esta señal, por otro lado, se observa la aparición de esta banda en el espectro de los oligómeros de PET debido a que al degradarse se pierde esa rigidez ocasionando que los grupos funcionales vibren con mayor libertad y que las señales se muestren con mayor intensidad.

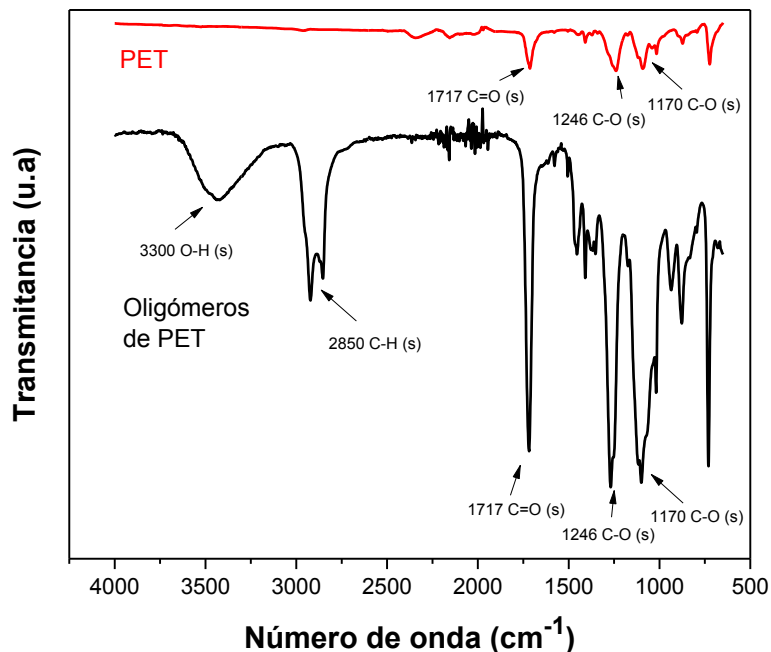


Figura 20. Espectro de infrarrojo de PET (superior) y oligómeros de PET (inferior).

La obtención de los oligómeros de PET se corroboró mediante espectroscopia de RMN de ^1H (**Figura 21**). El análisis del espectro de RMN de ^1H reveló la presencia de una señal ancha con un desplazamiento químico (δ) de 8.02 ppm que corresponde a los protones de los anillos aromáticos. Adicionalmente, se observa un grupo de señales anchas en un rango de δ 4.13 a 3.50 ppm que confirman la incorporación de TEG dentro de las cadenas de oligómeros de PET, las cuales se encuentran en una región de baja frecuencia en comparación con la señal de resonancia de las unidades de etilenglicol ($\delta=4.41$ ppm) eliminadas durante el proceso de glicólisis [54]. Las señales de resonancia observadas para las unidades de TEG incorporadas a las cadenas de oligómeros de PET concuerdan con las bandas de vibración observadas en el

espectro de infrarrojo, confirmando la formación de oligómeros de PET vía glicólisis.

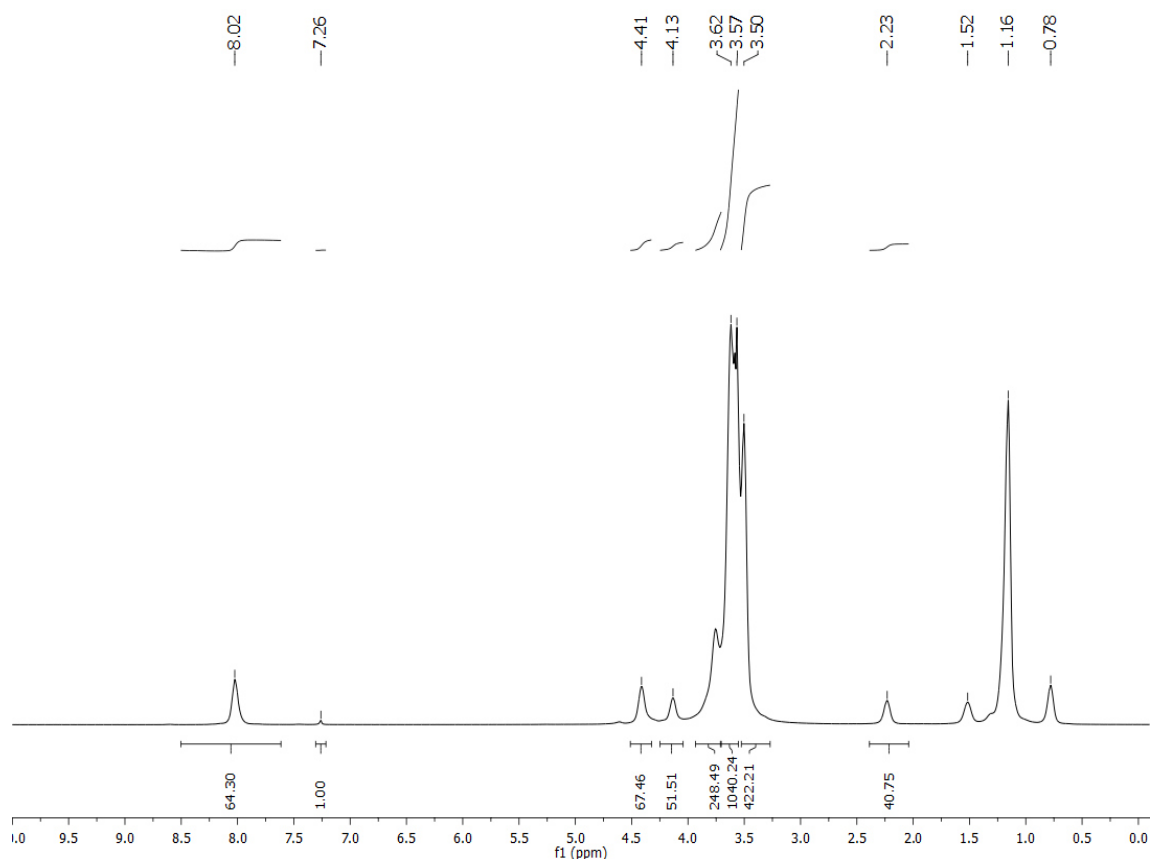


Figura 21. Espectro de RMN ^1H de oligómeros de PET en CDCl_3 como disolvente a 400 MHz.

5.1.1.2 Análisis por Cromatografía de Permeación en Gel

El análisis de GPC fue realizado con la finalidad de determinar una disminución en la masa molecular promedio (M_w) en los oligómeros de PET en comparación con la de PET grado botella. Los resultados son presentados en la **Tabla 1**, en donde se observa una disminución en la M_w que va desde 30000 hasta 1086.11 g/mol en el caso del valor más bajo obtenido. El análisis del factor de dispersidad (D) revela un valor en un rango de 1.8281 hasta 1.7549 que

indica que los oligómeros obtenidos tienen una distribución de tamaño de cadena no muy dispersa entre sí con un número promedio de unidades repetitivas de seis, confirmando la despolimerización de PET grado botella.

Tabla 1. Análisis de oligómeros de PET por GPC.

PET oligómeros	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	D
1	1086.11	594.12	1.82
2	1157.23	649.41	1.78
3	1214.64	665.85	1.82
4	1119.23	637.77	1.75
PET grado botella	30000	156.25	-

5.1.1.3 Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido

La **Figura 22** muestra los termogramas obtenidos en el análisis por DSC para PET y oligómeros de PET. El análisis del termograma para PET (**Figura 22 a**) muestra la presencia de un pico endotérmico a una temperatura de 76 °C que corresponde a la T_g, a 127 °C se muestra un pico exotérmico que corresponde a la T_c, así como un segundo pico endotérmico a 256 °C atribuido a la T_m. Cabe señalar que éstas transiciones térmicas son características de PET y concuerdan con lo reportado por Kong, *et al.* en el año 2002 [55]. En el caso de los oligómeros de PET el termograma (**Figura 22 b**) muestra solamente una

transición térmica a -14°C atribuida a la T_g , el cual exhibe un corrimiento a una temperatura menor. Este comportamiento sugiere que los oligómeros de PET al degradarse pierden rigidez y por lo tanto, requieren menor energía para alcanzar su temperatura de T_g . Así mismo, la ausencia de la T_c y T_m revela la pérdida de la estructura cristalina al llevar a cabo la degradación. El comportamiento térmico observado mediante DSC concuerda con el tamaño de cadena determinado mediante GPC y concuerda con el análisis espectroscópico realizado por RMN de ^1H y FT-IR.

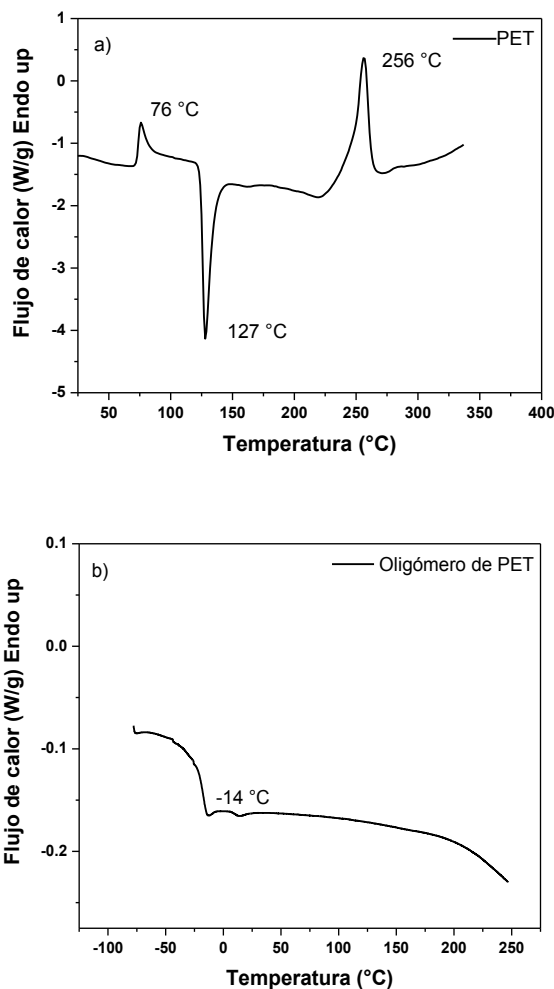
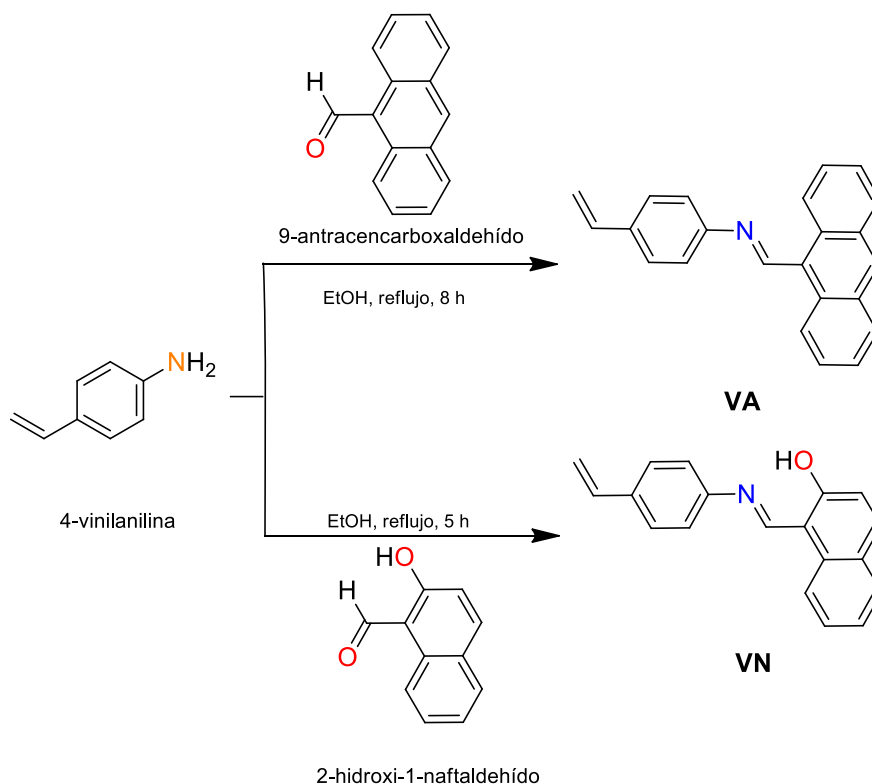


Figura 22. Análisis de DSC para (a) PET grado botella y (b) oligómeros de PET.

5.2 Síntesis de fluoróforos

La preparación de los fluoróforos orgánicos insaturados se llevó a cabo mediante reacciones de condensación entre 4-vinilanilina con 2-hidroxi-1-naftaldehído y 4-vinilanilina con 9-antracencarboxaldehído. Ambas moléculas (**VN** y **VA**) se obtuvieron como sólidos de color amarillo con rendimiento químico cuantitativos del 99 % al 82 % respectivamente. Ambos materiales resultaron ser solubles en CHCl_3 , THF y CH_2Cl_2 . Además, en el **Esquema 6**, se describe la ruta de síntesis empleada para la obtención de los fluoróforos orgánicos insaturados.



Esquema 6. Ruta de síntesis de los compuestos **VA** y **VN**.

5.2.1 Caracterización de fluoróforos

5.2.1.1 Caracterización estructural de fluoróforos orgánicos

Los productos de la reacción de condensación se analizaron por espectroscopia de FT-IR, RMN ^1H y ^{13}C para corroborar que se sintetizaron de manera exitosa. En el espectro de RMN ^1H del fluoróforo **VN** (**Figura 23**), se observa la presencia de una señal simple aguda con un δ 9.3 ppm asignado al protón del grupo imina presente en la molécula. En la región de baja frecuencia a un δ 5.3 y 5.8 ppm se muestran dos señales dobles que integran para un protón cada una con J del orden de 16.8 y 10.7 Hz característicos de portones vinílicos. Además, se observa una señal simple con un δ 15.5 ppm correspondiente al protón del grupo hidroxilo el cual está formando un puente de hidrógeno intramolecular con el átomo de nitrógeno. Por otra parte, en el caso del compuesto **VA** la señal del grupo funcional imina muestra un δ de 9.7 ppm (**Figura 24**) mostrando un desplazamiento a frecuencias más altas en comparación con el compuesto **VN**, sugiriendo que la diferencia en el δ es debido al cambio del ambiente químico al pasar de un anillo de naftaleno a antraceno. Mientras que el caso de las señales de los protones del grupo vinilo no evidencian ningún efecto relacionado con el cambio de sustituyente.

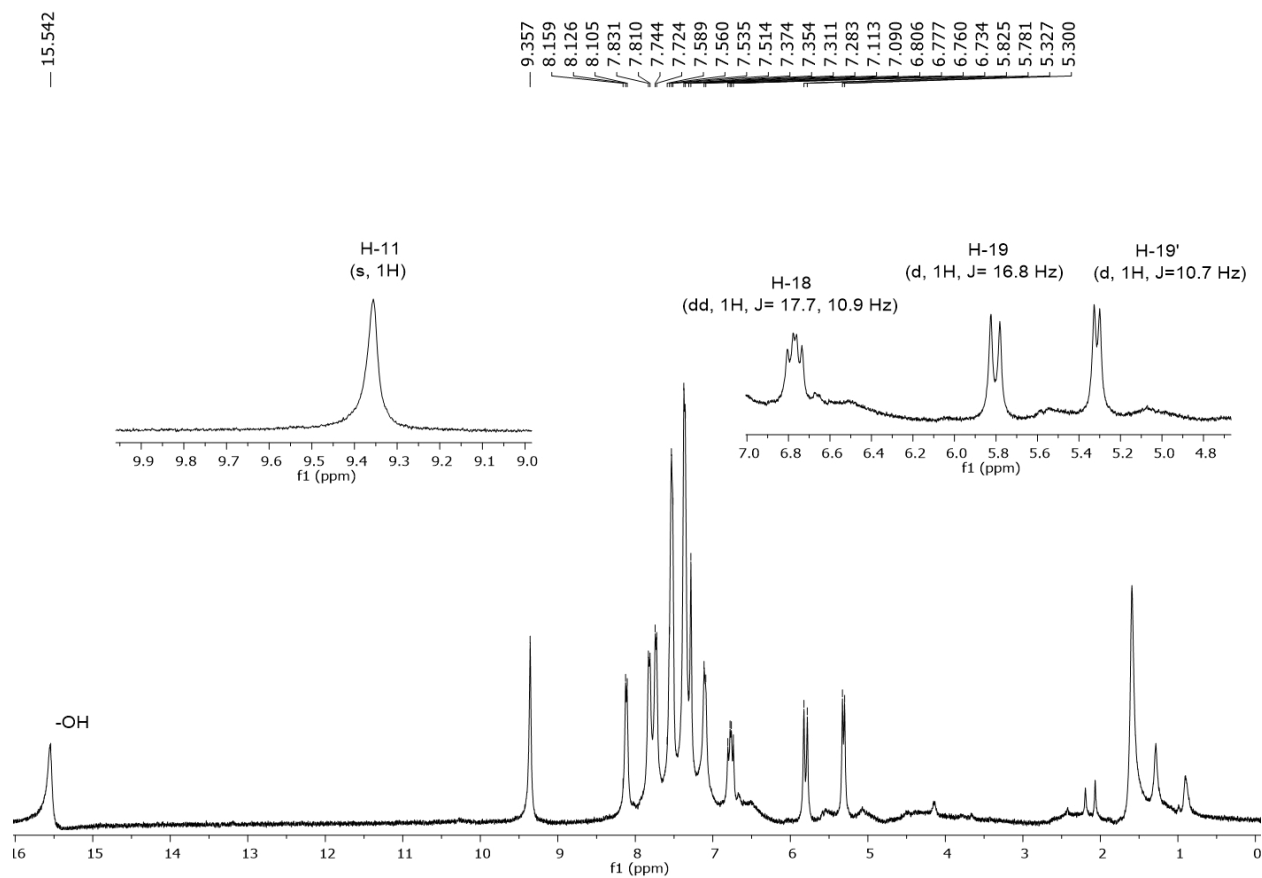


Figura 23. Espectro de RMN ^1H del compuesto **VN** en CDCl_3 a 400 MHz.

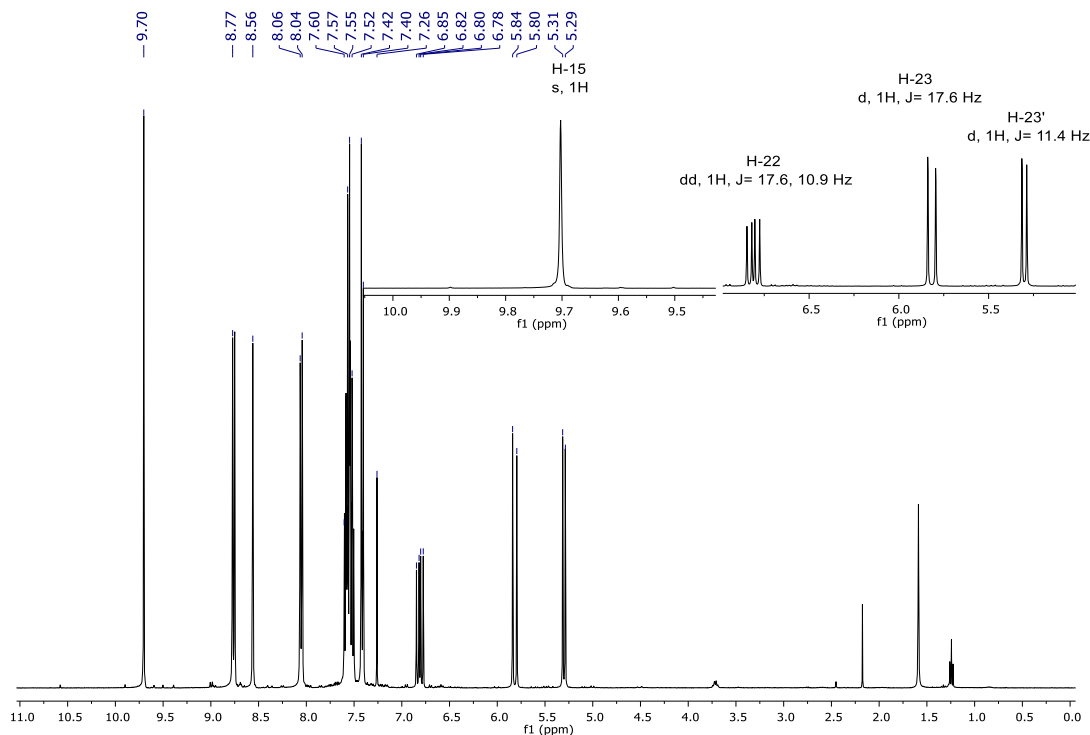


Figura 24. Análisis de RMN ^1H del compuesto **VA** en CDCl_3 a 400 MHz.

El análisis mediante espectroscopia de RMN ^{13}C (**Figura 25**) mostró la presencia de un total de 15 señales correspondientes a carbonos diferentes dentro de la molécula. En donde sobresalen las señales entre 130 y 115 ppm que corresponden a los carbonos del grupo funcional vinilo. También se observan dos señales con δ de 154 y 144 ppm asignadas al grupo imina. En la **Figura 26**, para el compuesto **VA** se muestran un total de 14 señales diferentes, sobresaliendo las señales a δ 159.49 y 152.07 ppm correspondientes al grupo funcional imina, así como las señales con δ 136.33 y 113.64 ppm pertenecientes al grupo vinilo presente en la estructura molecular.

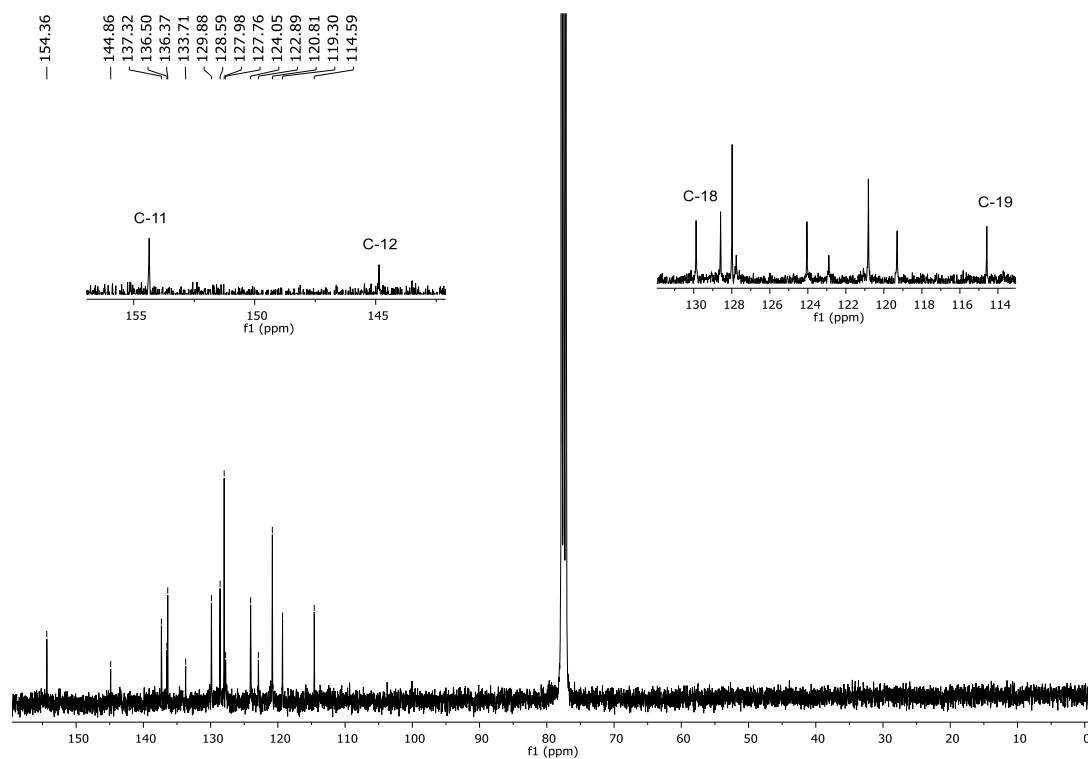


Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **VN** en CDCl_3 a 100 MHz.

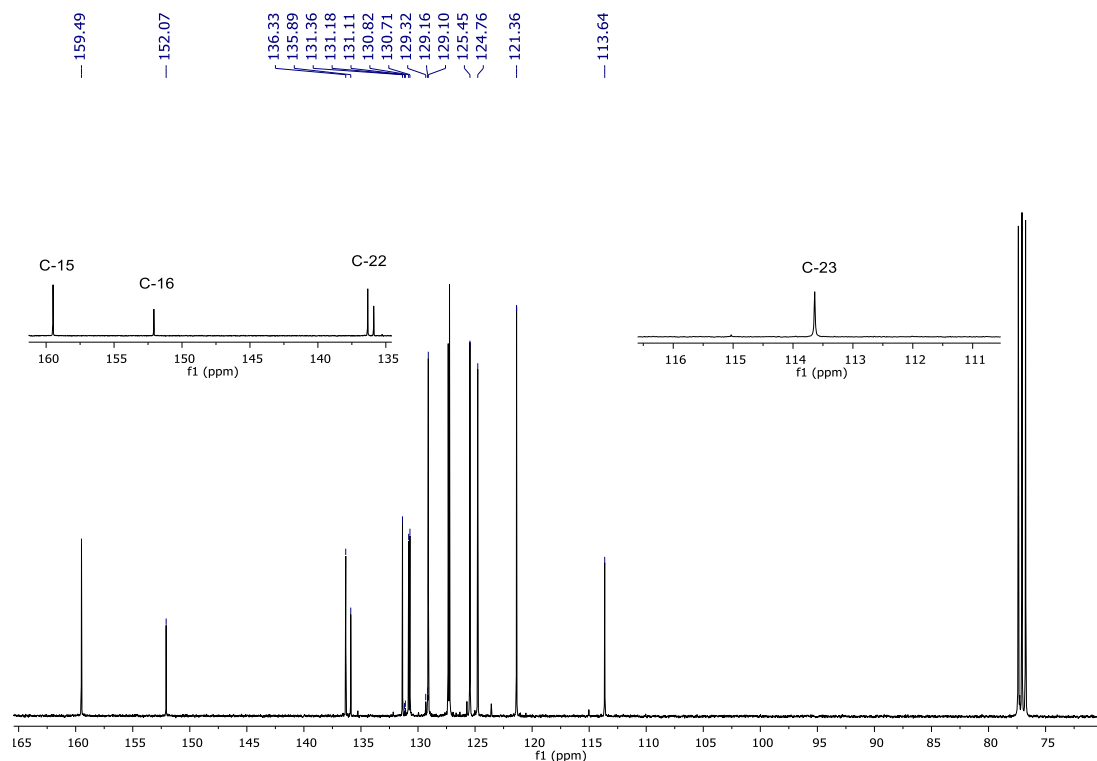


Figura 26. Análisis de RMN ^{13}C del compuesto **VA** en CDCl_3 a 100 MHz.

En la **Figura 27.** se muestran los espectros de infrarrojo de los compuestos 4-vinilanilina, **VN** y **VA**. El análisis de 4-vinilanilina se realizó de manera que se pueda comprar la materia prima con los productos obtenidos. A 3460 cm^{-1} y 3350 cm^{-1} se muestra una señal de dos bandas que corresponde al estiramiento de los enlaces H-N para una amina primaria, a 1613 cm^{-1} se encuentra la banda del estiramiento C=C del grupo vinilo y a 991 cm^{-1} se encuentra la señal del balanceo del enlace H-N del grupo amina. Se observa en los espectros de **VN** y **VA** que en ambos casos hay una ausencia de la señal de la amina primaria que se mostraba en la materia prima debido a que ésta reaccionó para la formación del grupo imina, con ella se muestra la aparición de la señal del estiramiento C=N a 1505 cm^{-1} y además se conserva el grupo vinilo a 1613 cm^{-1} . La presencia de estas señales es de gran importancia ya que le

diseño estructural del fluoróforo se llevó a cabo con el propósito de que contuviera un grupo vinilo para poder llevar a cabo el injerto vía radicales libres en los oligómeros de PET y el grupo imina para que se pudiera llevar a cabo la detección de CO_2 y de esta manera funcione como un sensor molecular fluorescente.

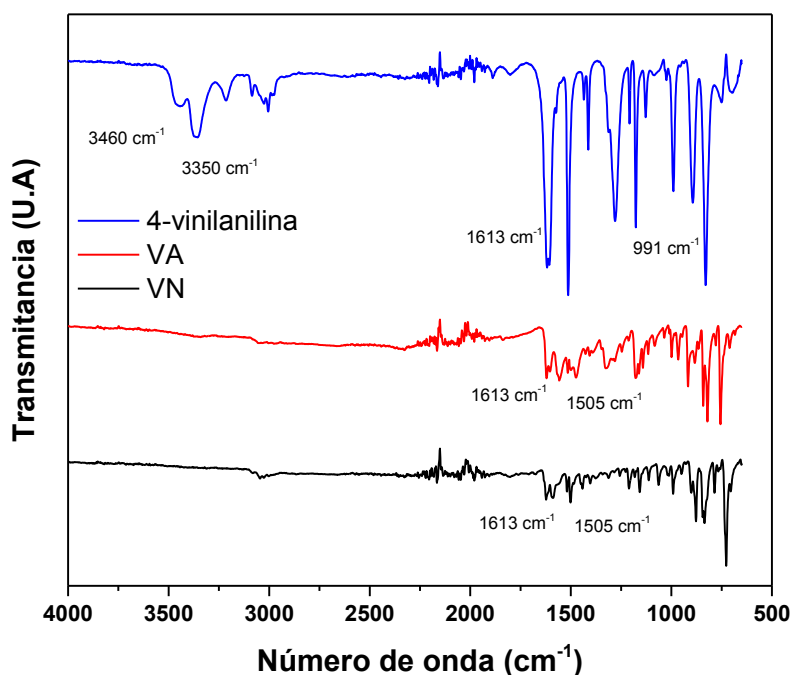
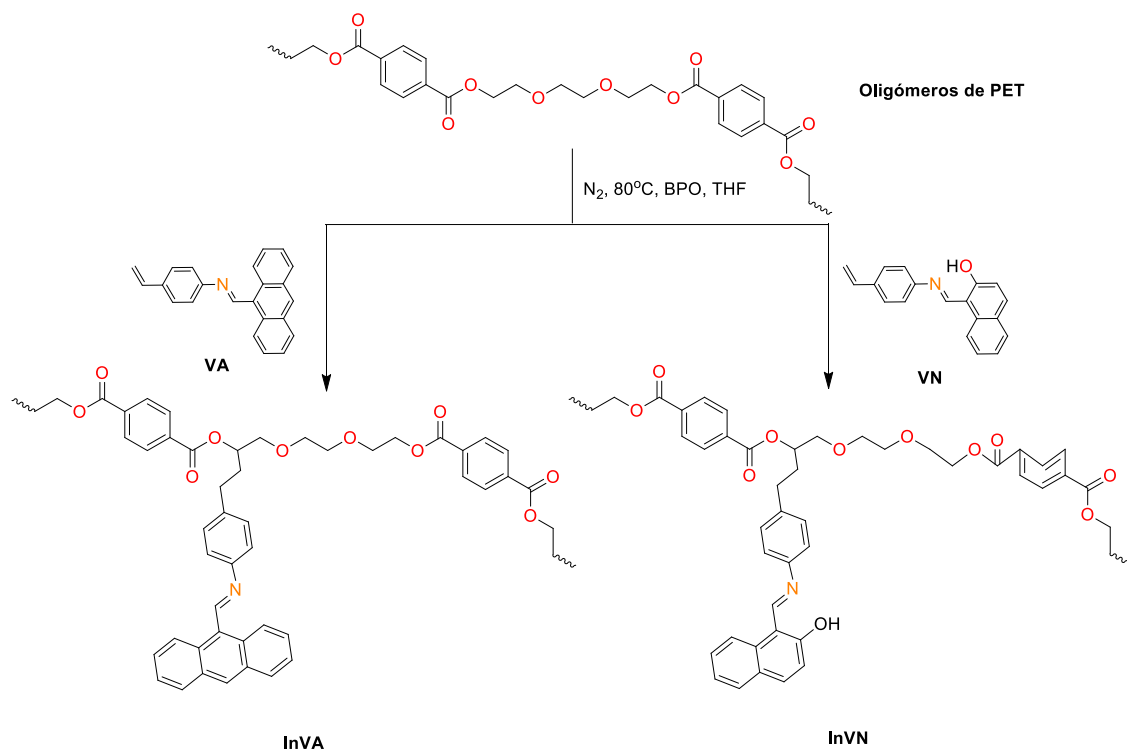


Figura 27. Análisis comparativo de infrarrojo para los compuestos 4-vinilanilina, **VN** y **VA**.

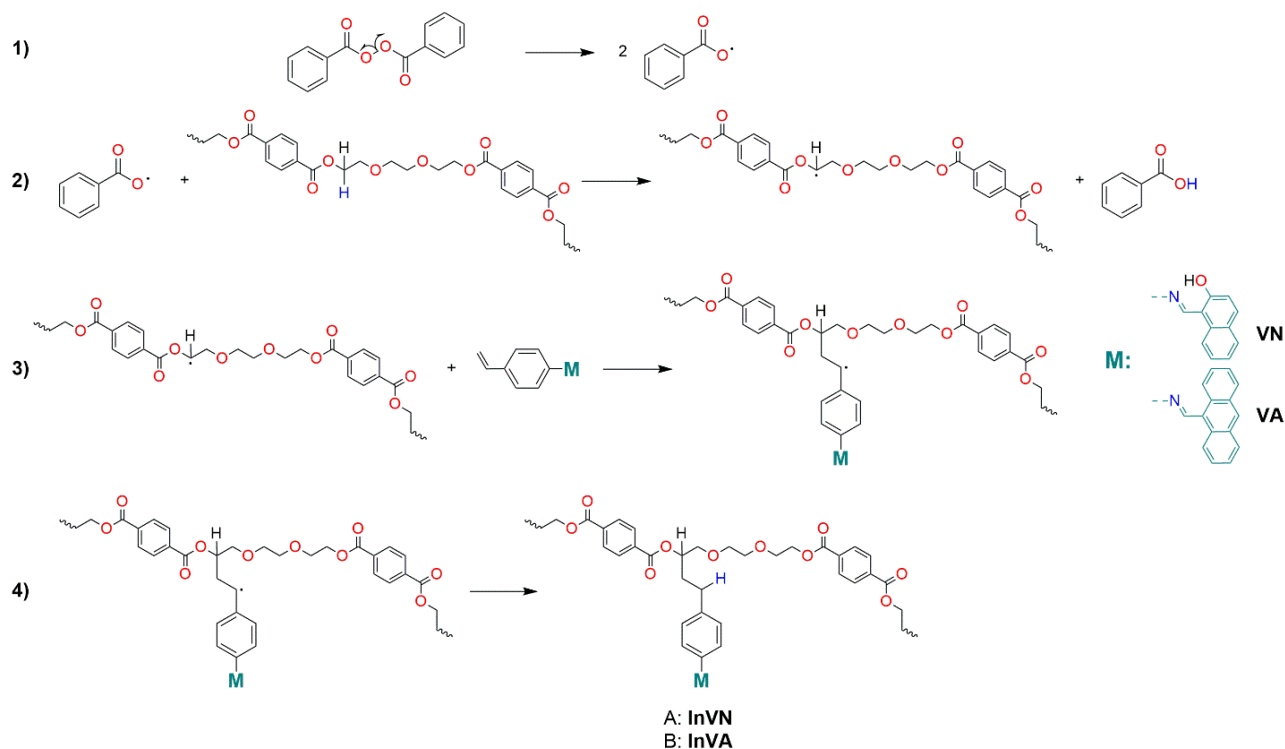
5.3 Funcionalización química de oligómeros de PET

Los oligómeros de PET funcionalizados con los fluoróforos orgánicos identificados como **InVN** e **InVA**, se sintetizaron a partir de la reacción de injerto vía radicales libres entre los oligómeros de PET y los fluoróforos **VN** y **VA**, respectivamente (**Esquema 7**). En el **Esquema 8** se describe un mecanismo

propuesto para la funcionalización química de los oligómeros. Al inicio de la reacción predomina la formación de radicales libres, la cual es una etapa fundamental para la síntesis de cualquier material del tipo injerto. Por lo tanto, primero se lleva a cabo la generación de radicales libres a partir del radical benzoílo (1). Posteriormente en una segunda etapa, el radical benzoílo sustrae un hidrógeno del carbono alfa al éster del oligómero de PET por ser el sitio más reactivo de la molécula (2) según lo reportado por Campbell, *et al.* y Ping, *et al* [56, 57]. Una vez formado el radical en la estructura de los oligómeros, éste reacciona con el grupo vinilo del fluoróforo para la formación del injerto (3). En la última etapa, se lleva a cabo la terminación debido a la reacción del radical libre con un átomo de hidrógeno presente en el medio (4).



Esquema 7. Ruta de síntesis de los compuestos InVA e InVN.



Esquema 8. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de **InVN** (A) y **InVA** (B).

5.3.1 Caracterización de oligómeros de PET fluorescentes

5.3.1.1 Caracterización estructural

El producto de la reacción de injerto se analizó por RMN ^1H para ambos compuestos **InVN** e **InVA** con el propósito de evidenciar que el fluoróforo se adicionó a la cadena de los oligómeros de PET. El análisis del espectro de resonancia (**Figura 28, 29**) reveló la presencia de una señal aguda en la región de alta frecuencia en un rango de 11.53 a 10.82 ppm atribuida a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de nitrógeno con los

protones de hidroxilo en el caso de **InVN**, mientras que para **InVA** la interacción se llevó a cabo entre nitrógeno y un protón del anillo de antraceno. En la región aromática ambos injertos muestran la presencia de una señal simple sobre puesta con los protones de los sistemas aromáticos, con un δ de 8.09 ppm que confirma la presencia del grupo imina. Cabe mencionar que esta señal se encuentra desplaza hacia la región de baja frecuencia en comparación con sus precursores (**VN**: 9.36 ppm; **VA**: 9.70 ppm), lo cual sugiere un cambio estructural debido a la rigidez que adopta el fluoróforo al incorporarse a las cadenas de oligómeros. Además, se observa la ausencia de las señales características del grupo vinilo (δ 5.8 y 5.3 ppm) que corrobora que la reacción de injerto se llevó a cabo. El análisis de la región de baja frecuencia confirma la presencia de un conjunto de cuatro señales con δ en un rango desde 5.8 ppm hasta 2.25 ppm cuyas multiplicidades concuerdan con la formación de un nuevo enlace entre los oligómeros de PET y los fluoróforos utilizados, esto se observa en el **Esquema 8**.

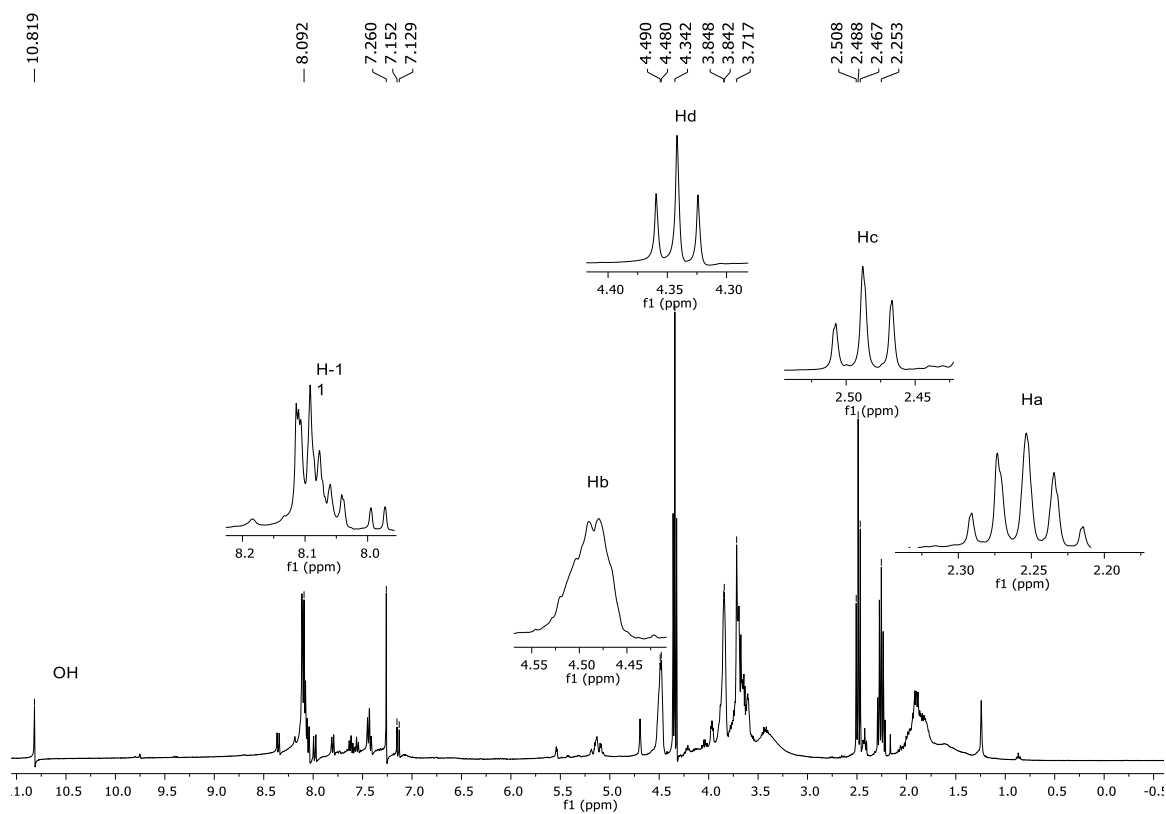


Figura 28. Análisis de RMN ^1H del compuesto **InVN** en CDCl_3 a 400 MHz.

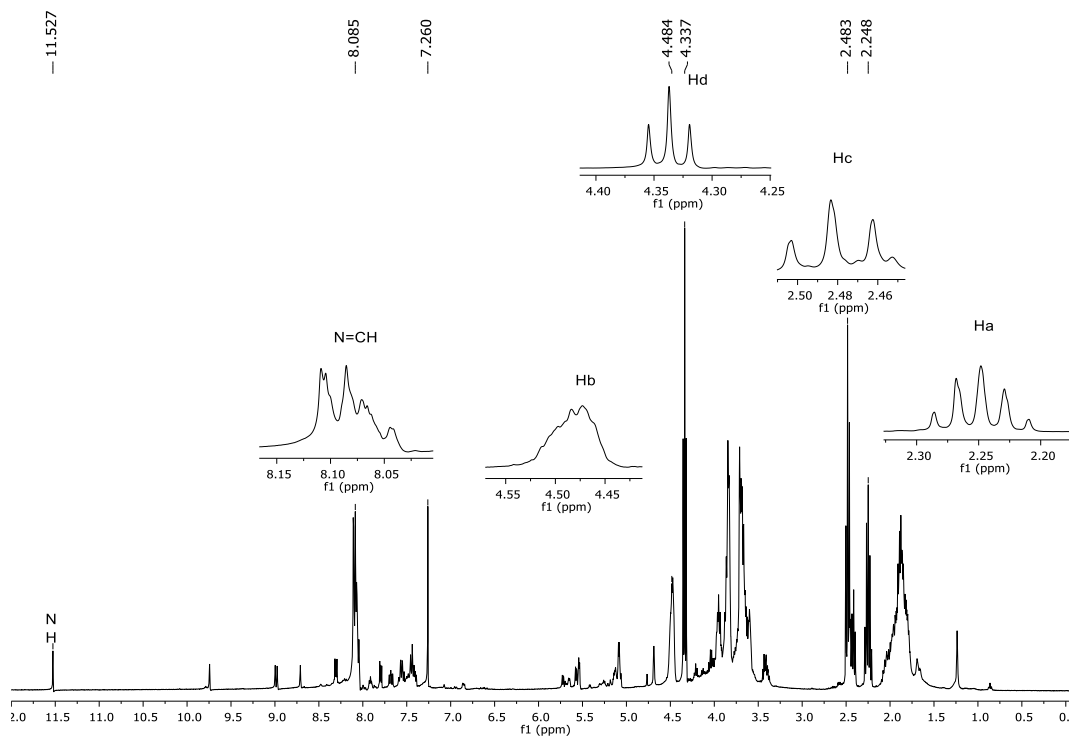


Figura 29. Análisis de RMN ^1H del compuesto **InVA** en CDCl_3 a 400 MHz.

5.3.1.2 Análisis Termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico a las moléculas **InVN** e **InVA** así como a los oligómeros de PET para cuantificar de manera indirecta la cantidad de injerto obtenido. En la **Tabla 2** se muestra el porcentaje de descomposición a diferente temperatura en las muestras. La interpretación de los resultados para los oligómeros de PET reveló un evento de descomposición a 400 °C debido a la ruptura de los enlaces ésteres de la cadena de PET, el cual corresponde a un 68.33 % de la masa total. Posteriormente a una temperatura por debajo de 300 °C se observa un segundo evento térmico de descomposición del 27.46 % atribuido a la ruptura de los enlaces éteres de la cadena del trietilenglicol incorporado a la cadena de oligómero. Mientras que para los injertos **InVN** e

InVA se registró un incremento en la descomposición por debajo de los 400 °C con valores de 42.81 y 65.38 %, respectivamente. Este valor de descomposición corresponde a la ruptura de los enlaces del trietilenglicol más la descomposición de los fluoróforos añadidos por la reacción de injerto, lo cual significa que hay un rendimiento de injerto del 15.35 y 37.92 % para **InVN** e **InVA**, respectivamente. Estos resultados obtenidos concuerdan con la *M_w* determinados por GPC en donde los valores de *D* no cambian drásticamente en comparación con la *M_w* de los oligómeros [49]. Sin embargo, para el caso de **InVA** se observa un moderado incremento de 2.16. Este comportamiento es esperado ya que se conoce que la *D* de un polímero funcionalizado vía radicales libres se incrementa como consecuencia del proceso aleatorio de adición de unidades de monómero en la cadena principal.

Tabla 2. Resultados de TGA y GPC para los oligómeros **PET**, **InVN** e **InVA**.

Compuesto	Descomposición de 100 - 300 °C (cantidad de injerto) [%]	Descomposición a 400 °C [%]	<i>M_w</i> (g/mol)	<i>D</i>
PET olig	27.46	68.33	1214	1.84
InVN	42.81 (15.35)	23.87	1465	1.71
InVA	65.38 (37.92)	17.86	1185	2.16

5.3.1.3 Determinación de propiedades fotofísicas

Una vez realizada la caracterización de los materiales se procedió a realizar la determinación de las propiedades fotofísicas en THF grado espectroscópico. En el espectro de absorción mostrado en la **Figura 30**, se observa que el fluoróforo **VA** presenta una banda principal de absorción a 406 nm mientras que en el fluoróforo **VN**, esta banda de absorción se encuentra a 387 nm, las cuales son atribuidas a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Adicionalmente para **VN** se observa una banda de absorción a 323 nm debido a la réplica vibriónica del anillo de naftaleno. La diferencia de desplazamiento entre los máximos de absorción (19 nm) pone en evidencia que el cambio de un anillo de naftaleno a antraceno permite modular las propiedades ópticas del fluoróforo de la región del ultravioleta hasta el visible, situación que es de vital importancia en el caso del desarrollo de moléculas con propiedades de sensado. Por otra parte, cuando los fluoróforos son injertados a la cadena de los oligómeros de PET, se observa en ambos casos una banda de absorción ancha restringida a valores de 318 nm y 368 nm, debido a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ presentes en **InVN** e **InVA**, respectivamente. Este comportamiento sugiere un aumento en la rigidez de los fluoróforos y por lo tanto requiere una mayor energía para llevar a cabo una transición electrónica.

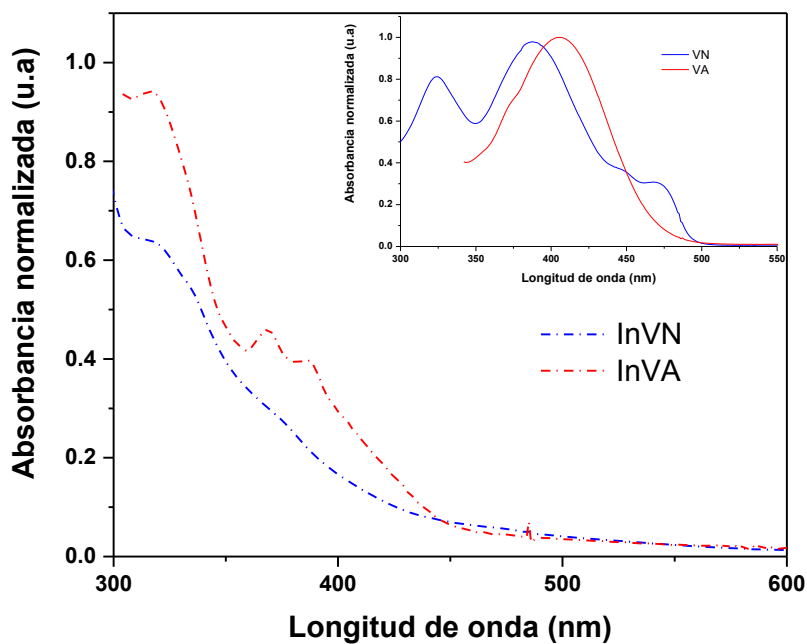


Figura 30. Espectros de UV-Vis de los compuestos **VN**, **VA**, **InVN** e **InVA**.

Luego de determinar los espectros de absorción, se determinaron los espectros de emisión. En la **Figura 31**, se observan los espectros de emisión para cada uno de los compuestos sintetizados a excepción del fluoróforo **VA**, debido a la baja intensidad de fluorescencia que mostraba su espectro no pudo ser determinado. En el compuesto **VN** se observa una λ_{emi} de 522 nm, después de llevar a cabo el compuesto **InVN** la λ_{emi} se mantiene dentro de la región del visible a 475 nm, mientras que el compuesto **InVA** presenta una λ_{emi} más desplazada hacia el rojo a 511 nm.

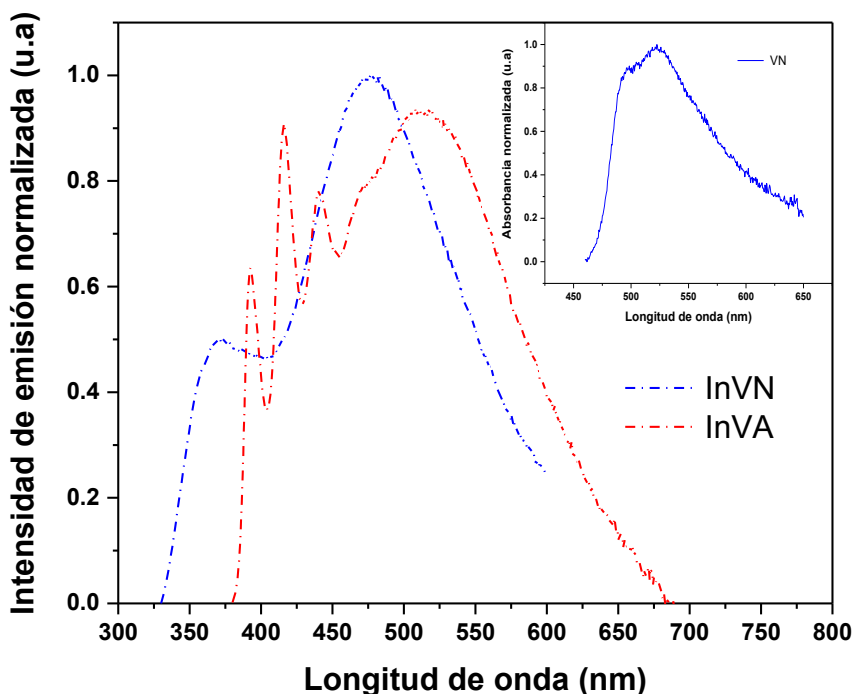


Figura 31. Espectros de UV-Vis de los compuestos **VN**, **VA**, **InVN** e **InVA**.

En la **Tabla 3** se muestra un resumen de las principales propiedades fotofísicas determinadas para cada molécula. Una de las propiedades más importantes que describen la eficiencia del material en términos de luminiscencia es el Φ , el cual, comparado con los valores determinados para los fluoróforos, se observa un aumento en este parámetro, para **VN** aumenta de 0.06 a 2.08 % después de ser injertado en los oligómeros de PET y en el caso de **VA** aumenta desde un valor no detectable hasta 6.24 %. Este comportamiento puede ser explicado considerando la magnitud de los parámetros de decaimiento radiante (K_{rad}), el cual sugiere que gran parte de la energía de excitación es emitida en forma de fotones mientras que para el caso de los fluoróforos predomina las

magnitudes de decaimiento no radiante (K_{nrad}) lo cual sugiere que gran parte de la energía de excitación es disipada en forma de calor atribuido probablemente al choque entre las moléculas [51]. Otro parámetro que explica las diferencias en rendimiento cuántico entre cada una de las moléculas es el desplazamiento de Stoke's $\Delta\nu$, este parámetro que indica la diferencia que existe entre la λ_{abs} y λ_{emi} , entre más pequeño sea este valor, será más probable que la energía emitida sea reabsorbida por la molécula disminuyendo el Φ mientras que un menor valor de $\Delta\nu$ indica una baja probabilidad de reabsorción de fotones. El análisis en conjunto de estos parámetros permite describir el aumento en el Φ al llevar a cabo los injertos. Sin embargo, el estudio comparativo entre los compuestos **InVN** e **InVA**, sugiere que la diferencia en el Φ es atribuida principalmente a la cantidad de fluoróforo injertado; es decir, **InVA** presenta un valor mayor de Φ probablemente entre otros factores estructurales al 37.92 % de fluoróforo injertado en comparación al 15.35 % de **InVN**. Además, también se exhibe un aumento en τ de los compuestos al llevar a cabo los injertos, observándose un incremento en cada propiedad al incorporar los fluoróforos en los oligómeros de PET.

Tabla 3. Propiedades fotofísicas de los compuestos **VN**, **VA**, **InVN** e **InVA**.

Molécula	λ_{abs}	$\epsilon \times 10^4$	λ_{emi}	$\Delta \nu$	Φ	τ	K_{rad}	K_{nrad}
	[nm]	[Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]	[nm]	[cm ⁻¹]	[%]	[ns]	$\times 10^3$	[s ⁻¹]
							[s ⁻¹]	
VN	387	2.02	522	6719	0.06	0.33	1.82	3.02
VA	406	1.85	-	-	-	-	-	-
InVN	315	0.68	475	10,693	2.08	6.84	3.04	0.14
InVA	368	0.39	511	7,719	6.24	5.81	10.74	0.16

Adicionalmente, se realizó una prueba variando la concentración de los materiales sintetizados. En la **Figura 32** se muestra la prueba realizada al compuesto **InVN**, el análisis de los espectros de absorción realizado en un rango de concentraciones de 0.01-0.21 mg/mL, permitió observar que a medida que la concentración es incrementada, la intensidad de fluorescencia máxima observada a λ_{emi} de 368 nm tiende en general a disminuir. Sin embargo, a 0.14 mg/mL, se muestra una modificación en el espectro de emisión al tener un efecto hipercrómico al aumentar la intensidad de emisión a 368 nm, este fenómeno es característico de la formación de excímeros, es decir, la molécula está formando complejos de dos moléculas excitadas, se sabe que la formación de excímeros puede afectar el Φ debido a procesos de relajación de fototransferencia de carga dentro de la molécula [51]. Por otro lado, el análisis de **InVA** (**Figura 33**) muestra un comportamiento con una tendencia a disminuir

siempre su intensidad de emisión conforme aumenta la concentración y al no presentar ninguna modificación en su espectro de emisión reveló la ausencia en la formación de excimeros en la molécula.

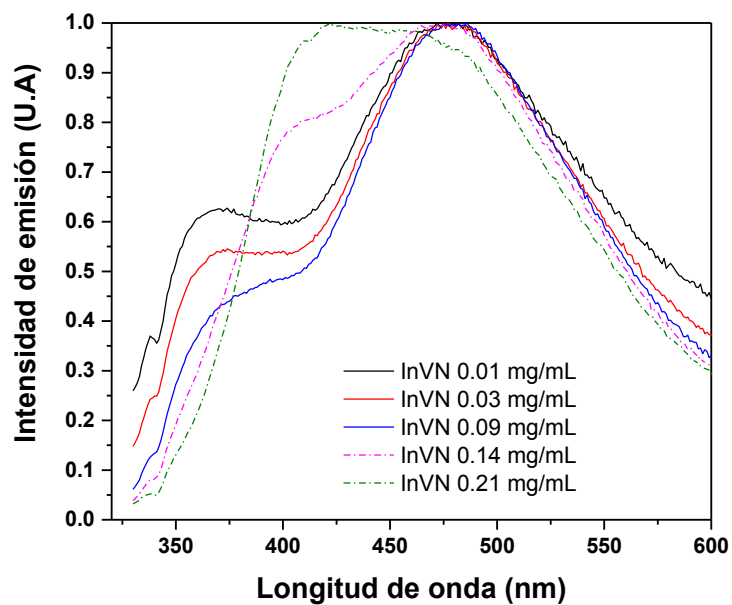


Figura 32. Espectros de emisión de InVN a diferente concentración en THF.

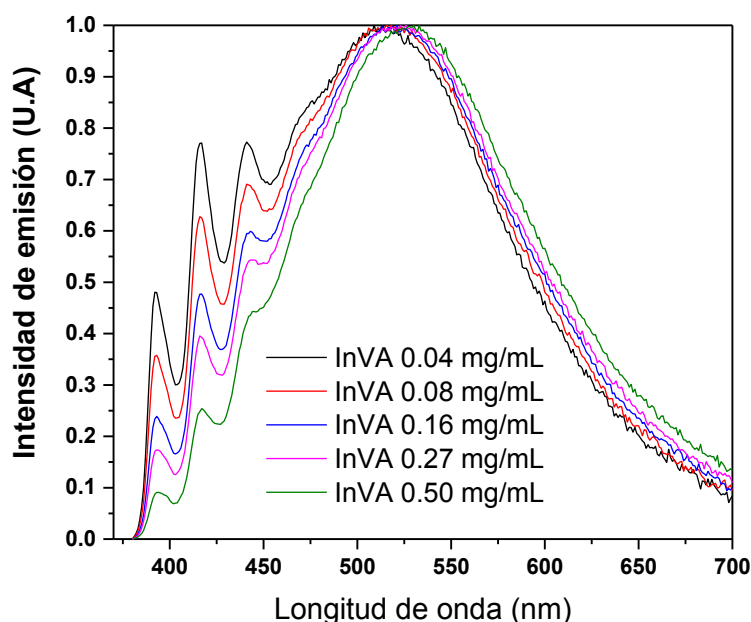


Figura 33. Espectros de emisión de **InVA** a diferente concentración en THF.

5.4 Cuantificación de CO₂ en medio acuoso

5.4.1 Fotoestabilidad y estabilidad hidrolítica

Debido a su aplicación como sensores moleculares, es deseable que las moléculas no demuestren un cambio en sus propiedades ópticas al ser expuestas a radiación. El estudio de fotoestabilidad realizada a los compuestos **InVA** e **InVN** (**Figura 34**) se monitoreó mediante UV/Vis, en él se muestra la degradación de los compuestos en un rango de tiempo desde 0 hasta 40 min al ser expuestos bajo luz UV a 365 nm. Para el caso de **InVN** se observa que en los primeros 10 min de exposición se degrada hasta un 15 % mientras que a los 40 min llega hasta un 38 % de degradación. En el caso de **InVA** en los primeros 10 min se muestra una degradación con un valor de 48 %, llegando hasta 60 %

de degradación al ser irradiado por 40 min. Por lo tanto, el análisis indica que cuando la molécula contiene un grupo de antraceno es más susceptible a la degradación por radiación en comparación con el grupo naftaleno. Por otro lado, los estudios de estabilidad hidrolítica se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones sin irradiar los compuestos. Los resultados que se muestran en la **Figura 35**, demuestran que ambos compuestos presentan alta estabilidad hidrolítica hasta 50 min debido a que no presentan cambios importantes en sus bandas máximas de absorción y considerando que las pruebas de sensado que son descritos más adelante son realizados en agua, este comportamiento permite asegurar la estabilidad e integridad de los compuestos durante los ensayos.

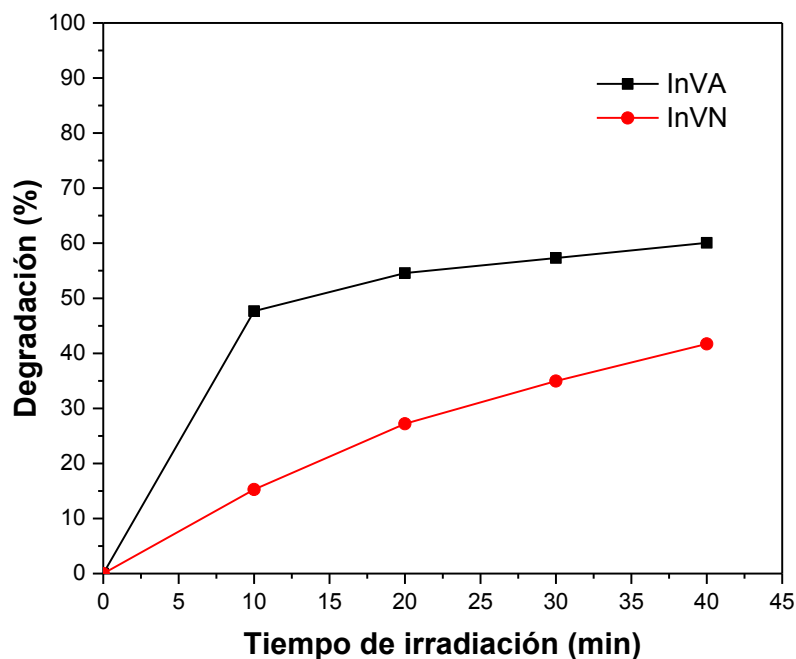


Figura 34. Fotoestabilidad de InVA e InVN en THF/H₂O 90% (v/v).

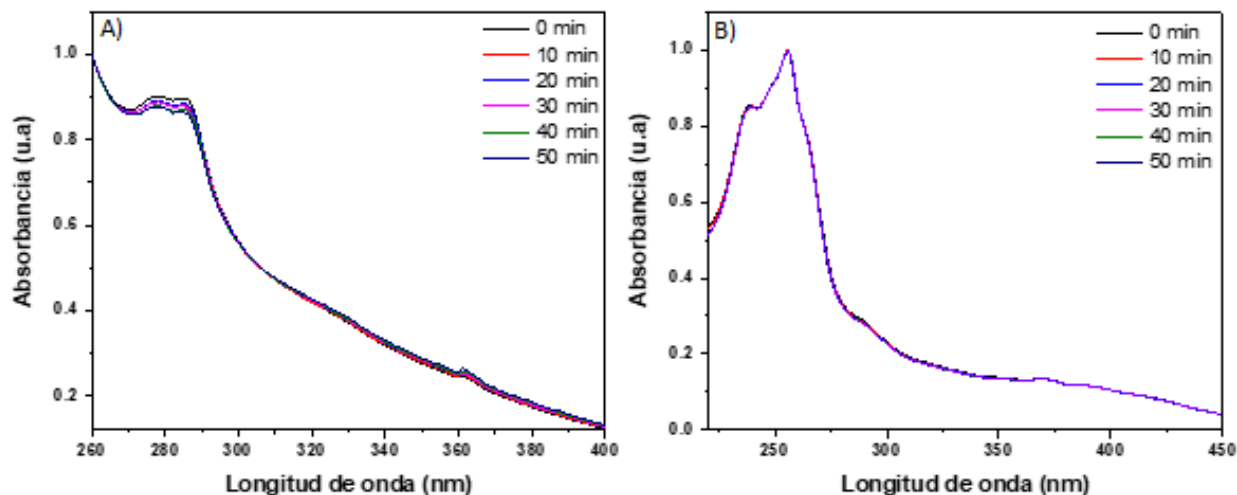


Figura 35. Estabilidad hidrolítica en H₂O/ THF 90 % (v/v) para **InVN** (A) e **InVA** (B).

5.4.2 Estudio de emisión inducida por agregación

Debido a que los estudios de sensado se realizaron en un medio THF/H₂O se realizó un estudio para determinar si los polímeros de injerto presentaban emisión por agregación inducida. Se determinaron los espectros de emisión de los compuestos **InVN** e **InVA** incrementando el volumen de H₂O, los resultados se muestran en las **Figuras 36** y **37** respectivamente. El análisis del compuesto **InVN** muestra que con el incremento en la fracción volumen de H₂O en la disolución, disminuye la intensidad de fluorescencia en la banda de emisión a 308 nm (**Figura 36 A**), debido a la formación de agregados, es decir, existe la presencia de moléculas con geometría planar que provocan la disminución en la intensidad de fluorescencia por interacciones entre orbitales π y π entre anillos aromáticos [58]. Mientras que por el contrario el compuesto **InVA** (**Figura 37 A**) muestra un incremento en su intensidad de fluorescencia a longitud de onda de

391 y 413 nm, a medida que se aumenta la fracción volumen de H₂O, esto indica la formación de agregados, pero a diferencia del comportamiento de **InVN**, el compuesto **InVA** no forma estructuras planares por el efecto del H₂O, sino que por el contrario las moléculas de H₂O aíslan los anillos entre ellos e impiden su rotación, lo cual provoca un aumento en la fluorescencia [59]. Sin embargo, a partir de 80 % de H₂O se observa un efecto de disminución en la intensidad de fluorescencia (**Figura 37 B**) principalmente debido a que, en este punto, al existir mayoritariamente H₂O en el medio, el compuesto **InVA** comienza a precipitar y la solución empieza a tornarse turbia, caso contrario con **InVN** el cual no presenta este fenómeno (**Figura 36 B**) por el grupo hidroxilo que contiene en los anillos de naftaleno. Dicho comportamiento descrito anteriormente concuerda con lo reportado por Tang, *et al.* en el año 2017 [60]. Por lo tanto, estos resultados abren un área de oportunidad alentadora para la investigación de materiales luminiscentes elaborados a partir de oligómeros de PET reciclado con potencial aplicación en el desarrollo de biosensores [61].

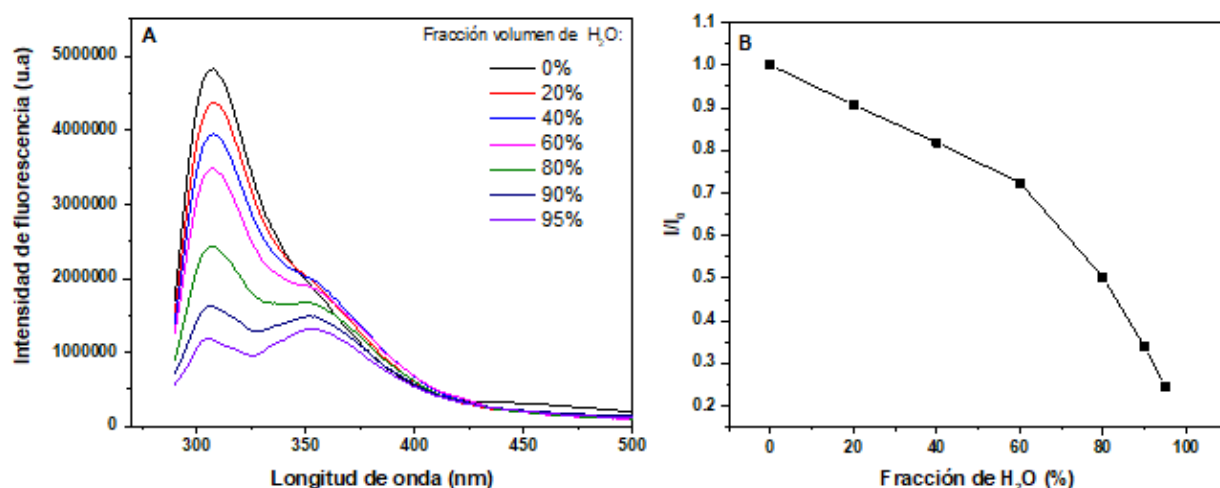


Figura 36. (A) Espectros de emisión de fluorescencia de InVN a diferentes proporciones de H₂O, (B) Gráfica de I/I_0 vs proporción de H₂O en donde I_0 e I son la intensidad de emisión en THF e intensidad de emisión a diferente proporción de H₂O, respectivamente.

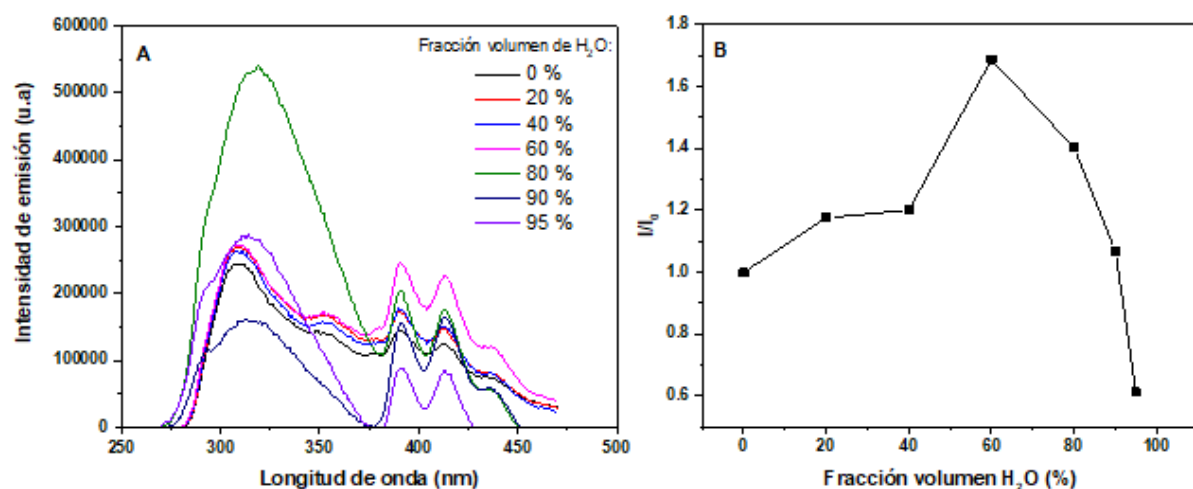


Figura 37. (A) Espectros de emisión de fluorescencia de InVA a diferente proporción de H₂O, (B) Gráfica de I/I_0 vs proporción de H₂O, donde I_0 e I son la intensidad de emisión en THF e intensidad de emisión a diferente proporción de H₂O.

5.4.3 Pruebas de sensado molecular de CO₂

Se realizó la cuantificación de CO₂ en medio acuoso utilizando los compuestos **InVA** e **InVN** para evaluar su potencial aplicación como sensores moleculares fluorescentes excluyendo a los fluoróforos **VN** y **VA** debido a su bajo rendimiento cuántico. Primeramente, se construyó una curva de calibración utilizando CO₂ generado de manera *in situ* en una jeringa. En la **Figura 38** se muestran los espectros de emisión obtenidos en las pruebas de sensado para el compuesto **InVN** al excitar la molécula a 368 nm, en ellas se muestran dos bandas de emisión a 306 y 354 nm, conforme se añade CO₂ a la solución, **InVN** exhibe una disminución en la intensidad de fluorescencia a 306 nm. En el caso de **InVA** al excitar a 315 nm, se muestran cuatro bandas de emisión a 317, 392, 414 y 436 nm (**Figura 39**), sin embargo, al incrementar la concentración de CO₂ en el medio, la banda a 317 nm empieza a disminuir mostrando un efecto hipercrómico. El análisis de los espectros revela una disminución en la intensidad de fluorescencia debido a un proceso de relajación de transferencia de energía por resonancia y es característico para compuestos que son sensibles a iones HCO₃⁻. Por lo tanto, entre mayor sea la cantidad de CO₂ en el medio, será mayor el efecto de disminución de fluorescencia debido a la interacción del grupo imina con HCO₃⁻ [62].

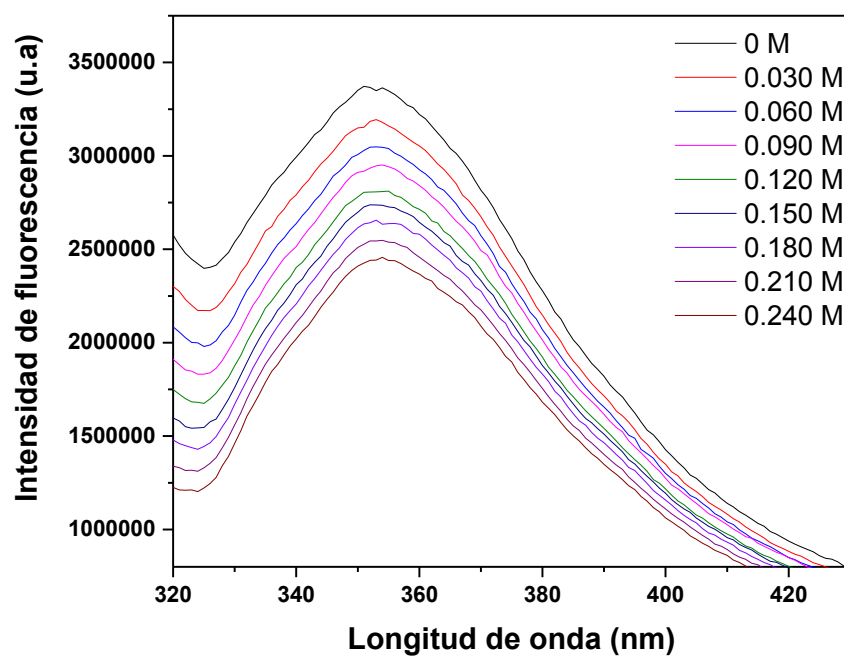


Figura 38. Espectros de emisión de fluorescencia del compuesto InVN después de la adición de diferente cantidad de CO₂.

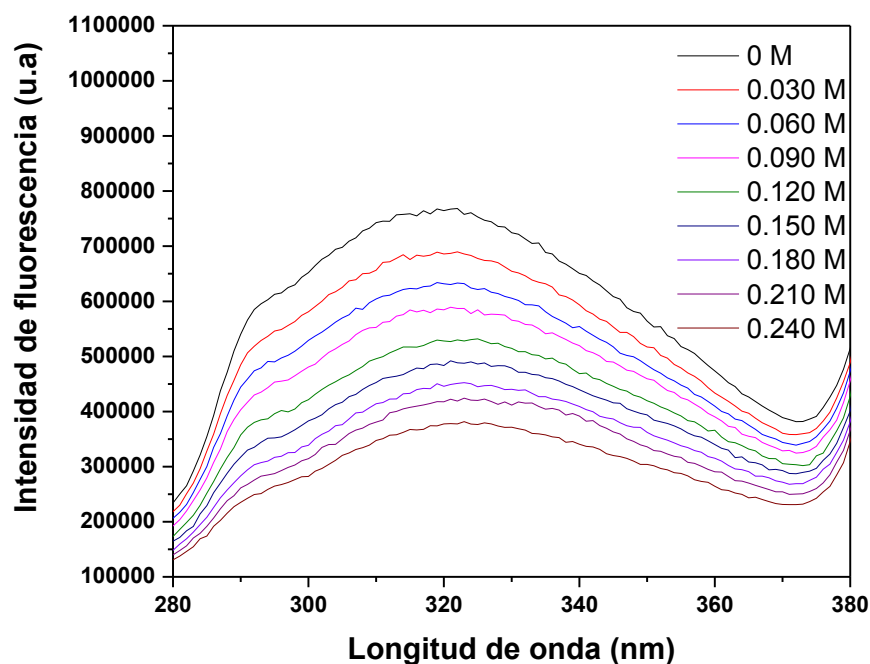


Figura 39. Espectros de emisión de fluorescencia del compuesto **InVA** después de la adición de diferente cantidad de CO_2 .

Para establecer la linealidad en la disminución de la fluorescencia observada en los materiales se ajustaron los datos experimentales de intensidad fluorescente versus la concentración de CO_2 , obteniendo los modelos de regresión lineal que se muestran a continuación en la **Figura 40**. El análisis de los datos experimentales en comparación con los valores teóricos, así como los coeficientes de correlación calculados (**InVN**: $R^2 = 0.9515$; **InVA**: $R^2 = 0.98895$) para ambos materiales revelan que los datos teóricos muestran un ajuste adecuado con los datos experimentales.

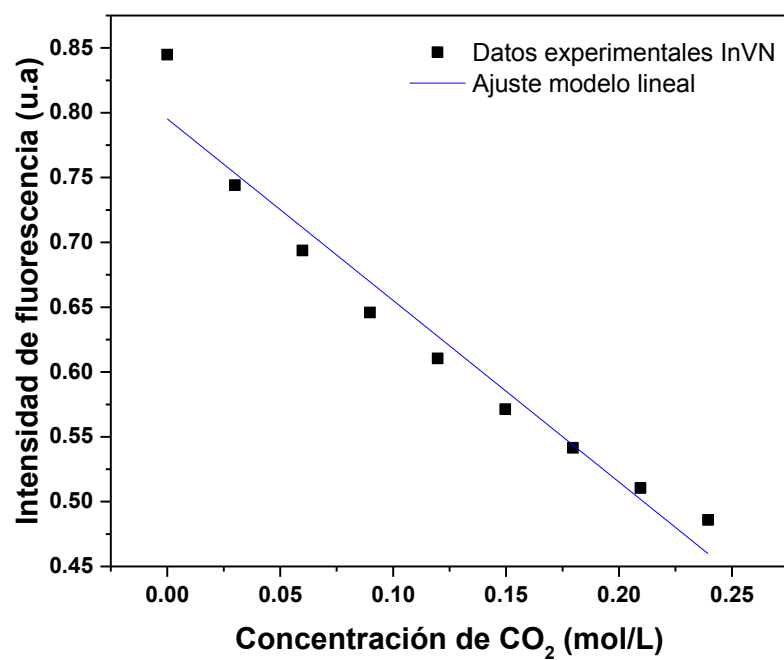
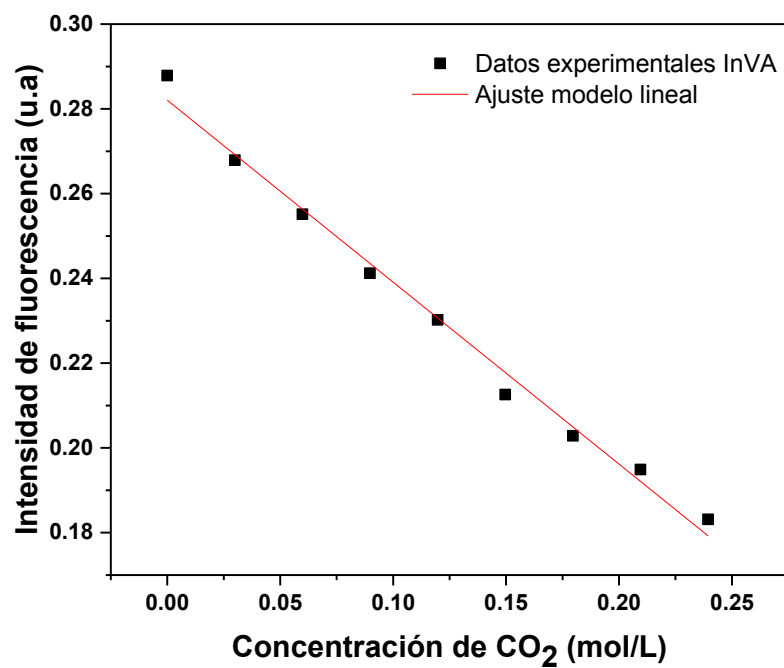


Figura 40. Modelo de regresión lineal para el sensado de CO_2 empleando InVA e InVN.

Posteriormente, se calculó el límite de detección (LOD) y límite de cuantificación, que en para **InVN** se obtuvo un LOD de 0.060 M y LOQ de 0.201 M mientras que para **InVA** los valores son 0.021 M, 0.071 M, respectivamente siendo **InVA** el material más sensible posiblemente debido a que éste tiene un mayor número de grupos imino por cadena los cuales puedan sensar al CO₂. Ambos valores de LOD resultaron ser bastante prometedores ya que resultaron ser similares al comprarlos con lo reportado con otros trabajos de investigación de otros autores como el de Gutiérrez *et al.*, y Mills *et al.*, [63, 64] quienes reportaron un LOD de 0.018 y 0.005 M de CO₂, respectivamente, utilizando polímeros de ingeniería funcionalizados con fluoróforos, sin embargo, cabe destacar que para la elaboración de los compuestos **InVN** e **InVA** se utilizó PET reciclado químicamente con lo cual esto podría ser una gran ventaja frente a los ya reportados. Una vez ajustados los datos experimentales se procedió a evaluar la precisión y la reproducibilidad del método. Para lo cual se analizaron tres muestras por triplicado y los resultados obtenidos se sometieron a un análisis estadístico t de student y se calculó la desviación estándar relativa (RSV). Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 4**. El análisis para **InVn** e **InVA** muestra que el valor t calculado es menor que el valor de t crítica (nivel de confianza del 95 %) por lo que se acepta la hipótesis nula planteada en donde no hay una diferencia significativa entre el promedio de las

concentraciones experimentales y teóricas del estudio. Por último, se muestra que todos los valores de RSV calculados no son mayores a 5% por lo tanto se dice que el método es preciso.

Tabla 4. Estudio de estadístico t de los compuestos **InVN** e **InVA** para un nivel de confianza de un 95 %.

No	InVN				InVA			
	Concentración promedio (M)	Valor real (M)	RSV	t	Concentración promedio (M)	Valor real (M)	RSV	t
1	0.202 (± 0.002)	0.200	0.8605	0.0840	0.099 (± 0.002)	0.100	1.4591	0.0105
2	0.254 (± 0.005)	0.250	2.2608	0.0603	0.150 (± 0.002)	0.150	0.9682	0.0158
3	0.302 (± 0.007)	0.300	2.0724	0.0966	0.199 (± 0.001)	0.200	0.5347	0.0123

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES

Se comprobó la síntesis de los nuevos fluoróforos **VN** y **VA** por medio de RMN ^1H , sintetizados a partir de la reacción de condensación entre 4-vinilanilina con 2-hidroxi-1-naftaldehído y 4-vinilanilina con 9-antracencarboxaldehído.

Se logró la obtención de dos nuevos compuestos fluorescentes **InVN** e **InVA** al injertar los fluoróforos **VN** y **VA** en oligómeros de PET.

Se observa una mejora en las propiedades fotofísicas de los compuestos **InVN** e **InVA** en comparación de los fluoróforos **VN** y **VA** al exhibir un aumento en el rendimiento cuántico de 0.06 hasta 2.08 % en el caso de **VN** e **InVN** y un rendimiento cuántico de 6.24 % en **InVA** después de no ser posible calcular este parámetro en **VA** debido a su baja fluorescencia, esto se debe a que al incorporarse los fluoróforos en la cadena de los oligómeros de PET aumentan su rigidez por lo que incrementa su emisión de fluorescencia comprobado al tener un mayor K_{rad} y un menor K_{nrad} en los compuestos injertados.

El compuesto **InVA** posee mejores propiedades fotofísicas en comparación al compuesto **InVN**, debido principalmente a la cantidad de fluoróforo injertado comprobado en el análisis de TGA y a que éste no presenta la formación de excímeros.

Debido a la fotoestabilidad que presentaron ambos compuestos pueden ser utilizados como sensores moleculares, sin embargo, su aplicación se limita a un solo uso debido a que después del primer ciclo cambiarían sus propiedades fotofísicas.

Ambos compuestos resultaron ser aptos para probar su capacidad de detectar CO_2 en medio acuoso al presentar una alta estabilidad hidrolítica, además, el sensor **InVA** muestra un comportamiento más atractivo debido a que mejora su emisión de fluorescencia por la formación de agregados al incrementar la cantidad de agua en el medio hasta un 60 %.

Se logró cuantificar CO_2 en medio acuoso utilizando los sensores moleculares **InVN** e **InVA** utilizando la técnica de espectroscopia de fluorescencia al observar una disminución en la intensidad de fluorescencia debido a la interacción del grupo funcional imino con el HCO_3^- disuelto en el medio.

Los compuestos **InVN** e **InVA** resultaron ser buenos sensores moleculares para CO_2 al comparar su sensibilidad con otros reportados en bibliografía ya que resultan similares, sin embargo, los compuestos obtenidos en este trabajo resultan más prometedores ya que son obtenidos a partir de PET reciclado.

El método empleado para la cuantificación de CO_2 en medio acuoso resultó ser preciso al tener una RSV menor al 5 % en todos los casos, además la prueba de t de student indicó que el método es reproducible al observar que no

existía una diferencia significativa entre el valor real y las medias obtenidas para cada medición.

REFERENCIAS

- [1] George, N., & Kurian, T. (2014). Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) Waste. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(37), 14185–14198.
- [2] Merrild, H., Larsen, A. W., & Christensen, T. H. (2012). Assessing recycling versus incineration of key materials in municipal waste: The importance of efficient energy recovery and transport distances. *Waste Management*, 32(5), 1009–1018.
- [3] Nikles, D. E., & Farahat, M. S. (2005). New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(1), 13–30.
- [4] Zhao, L., Xie, S., Song, X., Wei, J., Zhang, Z., & Li, X. (2017). Ratiometric fluorescent response of electrospun fibrous strips for real-time sensing of alkaline phosphatase in serum. *Biosensors and Bioelectronics*, 91(1), 217–224.
- [5] Collins, M., Knutti, R., Arblaster, J., Dufresne, J.-L., Fichefet, T., Friedlingstein, P., & Wehner, M. (2013). Long-term Climate Change: Projections, Commitments and Irreversibility. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1029–1136.
- [6] Burck, J., Marten, F., & Bals, C. (2013). *The Climate Change Performance Index: Results 2016*. Retrieved from <http://germanwatch.org/en/download/8599.pdf>.
- [7] Hansen, J., Sato, M., Hearty, P., Ruedy, R., Kelley, M., Masson-Delmotte, V.,

& Bauer, M. (2016). Ice melt, sea level rise and superstorms: Evidence from paleoclimate data, climate modeling, and modern observations that 2 °C global warming could be dangerous. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(6), 3761–3812.

[8] Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (martes 12 de abril de 2016). Emisiones de bióxido de carbono por combustión de combustibles según sector, por países seleccionados. Viernes 1 de septiembre del 2017, de www.inegi.gov.mx Sitio web: <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/temas/default.aspx?s=est&c=21385>.

[9] Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., & Rios, A. F. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, 305(5682), 367–371.

[10] Yamamoto-Kawai, M., McLaughlin, F. A., Carmack, E. C., Nishino, S., & Shimada, K. (2009). Aragonite Undersaturation in the Arctic. *Science*, 326(November), 1098–1100.

[11] Kroeker, K. J., Kordas, R. L., Crim, R., Hendriks, I. E., Ramajo, L., Singh, G. S., & Gattuso, J. P. (2013). Impacts of ocean acidification on marine organisms: Quantifying sensitivities and interaction with warming. *Global Change Biology*, 19(6), 1884–1896.

[12] Suzuki, H., Arakawa, H., Sasaki, S., & Karube, I. (1999). Micromachined Severinghaus-type carbon dioxide electrode. *Analytical Chemistry*, 71(9), 1737–1743.

- [13] Vorotyntsev, V. M., Mochalov, G. M., & Baranova, I. V. (2013). Gas chromatographic determination of admixtures of permanent gases, CO, CO₂, and hydrocarbons in methylsilane. *Journal of Analytical Chemistry*, 68(2), 152–155.
- [14] Han, B., Jiang, X., Hou, X., & Zheng, C. (2014). Dielectric barrier discharge carbon atomic emission spectrometer: Universal gc detector for volatile carbon-containing compounds. *Analytical Chemistry*, 86(1), 936–942.
- [15] Ma, Y., Zeng, Y., Liang, H., Ho, C.-L., Zhao, Q., Huang, W., & Wong, W.-Y. (2015). A water-soluble tetraphenylethene based probe for luminescent carbon dioxide detection and its biological application. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 11850–11856.
- [16] Mills, A., & Yusufu, D. (2016). Highly CO₂ sensitive extruded fluorescent plastic indicator film based on HPTS. *The Analyst*, 141(3), 999–1008.
- [17] Liu, Y., Tang, Y., Barashkov, N. N., Irgibaeva, I. S., Lam, J. W. Y., Hu, R., & Tang, B. Z. (2010). Fluorescent Chemosensor for Detection and Quantitation of Carbon Dioxide Gas. *Journal of American Chemical Society*, 132, 13951–13953.
- [18] Zhang, Q. M., Ahiabu, A., Gao, Y., & Serpe, M. J. (2015). CO₂-switchable poly(*N*-isopropylacrylamide) microgel-based etalons. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(3), 495–498.
- [19] Tian, T., Chen, X., Li, H., Wang, Y., Guo, L., & Jiang, L. (2013). Amidine-based fluorescent chemosensor with high applicability for detection of CO₂: A facile way to “see” CO₂. *Analyst*, 138(4), 991–994.

- [20] Das, A., & D'Alessandro, D. M. (2016). A linear fluorescence-quenching response in an amidine-functionalised solid-state sensor for gas-phase and aqueous CO₂ detection. *Dalton Transactions.*, 45(16), 6824–6829.
- [21] Lee, M., Jo, S., Lee, D., Xu, Z., & Yoon, J. (2015). A new naphthalimide derivative as a selective fluorescent and colorimetric sensor for fluoride, cyanide and CO₂. *Dyes and Pigments*, 120, 288–292.
- [22] Tian, T., Chen, X., Li, H., Wang, Y., Guo, L., & Jiang, L. (2013). Amidine-based fluorescent chemosensor with high applicability for detection of CO₂: A facile way to “see” CO₂. *Analyst*, 138(4), 991–994.
- [23] Zhang, X., Lee, S., Liu, Y., Lee, M., Yin, J., Sessler, J. L., & Yoon, J. (2014). Anion-activated, thermoreversible gelation system for the capture, release, and visual monitoring of CO₂. *Scientific Reports*, 4, 4593.
- [24] Gupta, M., & Lee, H. (2017). A Pyrene Derived CO₂-Responsive Polymeric Probe for the Turn-On Fluorescent Detection of Nerve Agent Mimics with Tunable Sensitivity. *Macromolecules*, 50 (17), 6888–6895.
- [25] Zhang, X., Lee, S., Liu, Y., Lee, M., Yin, J., Sessler, J. L., & Yoon, J. (2014). Anion-activated, thermoreversible gelation system for the capture, release, and visual monitoring of CO₂. *Scientific Reports*, 4, 4593.
- [26] Guo, Z., Song, N. R., Moon, J. H., Kim, M., Jun, E. J., & Choi, J. (2012). Supporting Information for: A Benzobisimidazolium Based Fluorescent and Colorimetric Chemosensor for CO₂. *American Chemical Society*, 1–17.

- [27] Obalı, A. Y., Yilmaz, M. S., & Uçan, H. İ. (2017). Dipodal quinoline-tethered fluorescent probe synthesis and investigation of spectroscopic properties. *Journal of Molecular Structure*, 1145, 192–196.
- [28] Amao, Y., & Komori, T. (2005). Optical CO₂ sensor of the combination of colorimetric change of α -naphtholphthalein in poly (isobutyl methacrylate) and fluorescent porphyrin in polystyrene. *Talanta*, 66, 976–981.
- [29] Lee, B., Stowe, H. M., Lee, K. H., Hur, N. H., Hwang, S. J., Paek, E., & Hwang, G. S. (2017). Understanding CO₂ capture mechanisms in aqueous hydrazine via combined NMR and first-principles studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(35), 24067–24075.
- [30] Xu, L. Q., Zhang, B., Sun, M., Hong, L., Neoh, K.-G., Kang, E.-T., & Fu, G. D. (2013). CO₂-triggered fluorescence “turn-on” response of perylene diimide-containing poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate). *Journal of Materials Chemistry A*, 1(4), 1207–1212.
- [31] Wei, H., Zhang, J., Shi, N., Liu, Y., Zhang, B., Zhang, J., & Wan, X. (2015). A recyclable polyoxometalate-based supramolecular chemosensor for efficient detection of carbon dioxide. *Chemical Science*, 6(12), 7201–7205.
- [32] Liu, Y., Lee, D., Zhang, X., & Yoon, J. (2017). Fluoride ion activated CO₂ sensing using sol-gel system. *Dyes and Pigments*, 139, 658–663.
- [33] Lu, W., Ma, C., Li, Z., Zhang, J., Huang, Y., Huang, Q., & Chen, T. (2017). A water-soluble near-infrared (NIR) fluorescence activation probe for efficient detection of dissolved carbon dioxide. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 246, 631-637.

- [34] Yu, C., Luo, M., Zeng, F. & Wu, S. (2012). A fast-responding fluorescent turn-on sensor for sensitive and selective detection of sulfite anions. *Analytical Methods*. 4(9), 2638-2640.
- [35] Wei, T., Yan, G., Li, H., Zhu, Y., Shi, B., Lin, Q., Yao, H. & Zhang, Y. (2016). A highly sensitive and selective turn-on fluorescence sensor for rapid detection of cyanide ions in aqueous solution. *Supramolecular Chemistry*. 28, 720-726.
- [36] Thomas, S., Rane, A., Kanny, K. & Abitha, K. (2019). Recycling of polyethylene terephthalate bottles. Reino Unido: El Sevier.
- [37] Subramanian, P. (2000). Plastic, recycling and waste management in the US. *Resources Conservation and Recycling*, 28, 253-256.
- [38] Forrest, M. (2016). Introduction to polyethylene terephthalate recycling. En *Recycling of polyethylene terephthalate*(pp.1-5). Reino Unido: Smithers Rapra.
- [39] Pingale, N., Palekar, V. & Shukla, S. (2009). Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste. *Journal of Applied Polymers Science* 115(1), 249-254.
- [40] Von Der Assen, N., Voll, P., Peters, M., & Bardow, A. (2014). Life cycle assessment of CO₂ capture and utilization: A tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 43(23), 7982–7994.
- [41] Abdelaal, M., Sobahi, T. & Makki, M. (2011). Chemical transformation of PET waste through glycolysis. *Construction Built Mater* 25(8), 3267-3271.
- [42] Mello, D., Perzzin, S. & Amico, S. (2009). The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethanes foams. *Polymer Testing*, 28(7), 702-708.

- [43] The national intitution for occupational safty and health. (2014). Carbon dioxide. Febrero 15, 2019, de Centers for disease control and prevention Sitio web: <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/124389.html>.
- [44] Raven, J. (2005). Ocean acidification increasing due to atmospheric carbon dioxide. London: The Royal Society.
- [45] Jiang, L., Connor, S., Arzayus, K., & Parsons, A. (2015). A metadata template for ocean acidification data. *Earth System Scince* 2011(7), 117–125.
- [46] Yang, Y., Hansson, L., & Gattuso, J. (2016). Data compilation on the biological response to ocean acidification: an update, *Earth System Scince*, 2014(8), 79–87.
- [47] Czrnik, A. (1993). Fluorescent chemosensor for ion and molecule recognition. *American Chemical Society*, Washington, DC.
- [48] Wu, D., Sedgwick, A., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E., Yoon, J., & James, T. (2017). Fluorescent chemosensors: the past, present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(23), 7105-7123.
- [49] Odian, G. (2004). Graft polymers. En Principles of polymerization (pp.753-754). Estados Unidos de América: Jhon Wiley & Sons.
- [50] Skoog, D., Holler, F. & Nieman, T. (2001). Principios de análisis instrumental. España: Mc Graw Hill.
- [51] Lakowicz, J. (2006). Principles of fluorescence spectroscopy. Baltimore, USA: Springer.

- [52] Mansour, S. & Ikladios, N. (2003). Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste using 1,4-butanediol and triethylene glycol. *Journal of Elastomers and Plastics*, 35(2), 133–148.
- [53] Xi, G., Lu, M., & Sun, C. (2005). Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *Polymer Testing*, 87(1), 117–120.
- [54] Báez, E. V., Anguiano, M. G. S., Pérez, V. M. J., Rodríguez, N. A. P., & Rodríguez, S. V. (2013). Degradation of poly(ethylene terephthalate) waste with dimethyl tin distanoxane as a catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(5), 3482–3488.
- [55] Kong, Y., & Hay, J. N. (2002). The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer*, 43(14), 3873–3878.
- [56] Campbell, D., Araki, K., & Turner, D. T. (2003). ESR study of free radicals formed by γ -irradiation of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 4(10), 2597–2606.
- [57] Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) film by gamma-ray induced grafting of poly(acrylic acid) and its application in antibacterial hybrid film. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(4), 567–572.
- [58] Hong, Y., Lam, J. W. Y., & Tang, B. Z. (2011). Aggregation-induced emission. *Chemical Society Reviews*, 40(11), 5361–5388.
- [59] Climent, C., Alam, P., Pasha, S. S., Kaur, G., Choudhury, A. R., Laskar, I. R. & Casanova, D. (2017). Dual emission and multi-stimuli-response in iridium(III)

complexes with aggregation-induced enhanced emission: Applications for quantitative CO₂ detection. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(31), 7784–7798.

[60] Wang, X., Wang, W., Wang, Y., Sun, J. Z., & Tang, B. Z. (2017). Poly(phenylene-ethynylene-: Alt-tetraphenylethene) copolymers: Aggregation enhanced emission, induced circular dichroism, tunable surface wettability and sensitive explosive detection. *Polymer Chemistry*, 8(15), 2353–2362.

[61] Bruce, M. (1997). Microscale gas chemistry experiments with oxygen chem. California: Mill Valley.

[62] Topal, Z., Ertekin, K., Yenigül, B., & Erçag, A. (2012). A new absorption based CO₂ sensor based on Schiff base doped ethyl cellulose. *Turkish Journal of Chemistry*, 36(4), 503–514.

[63] Contreras-Gutierrez, P. K., Medina-Rodríguez, S., Medina-Castillo, A. L., Fernandez-Sanchez, J. F., & Fernandez-Gutierrez, A. (2013). A new highly sensitive and versatile optical sensing film for controlling CO₂ in gaseous and aqueous media. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 184, 281–287.

[64] Mills, A., & Yusufu, D. (2016). Highly CO₂ sensitive extruded fluorescent plastic indicator film based on HPTS. *The Analyst*, 141(3), 999–1008.